

4.1 緒言

予備改質した都市ガスを燃料に用いて SOFC で発電を行う場合、発電セルの燃料極上での直接内部改質反応が無視できるときは、改質器で生成されるガスに含まれる水素と水蒸気の量によって発電性能はほぼ決まると考えられる。つまり、第3章で得られた改質器の運転条件と、水素を燃料として用いた場合の発電セルの発電特性から、改質ガスを用いた場合の発電特性を予測することができる。しかし、現在実用化が検討されている LSGMC 電解質を用いた低温作動の SOFC 発電モジュールにおいては、シールレス構造のセルスタック構造を採用しており、セル周辺部からの酸素の逆拡散が起こるため、燃料極側の水素と水蒸気の量が等しくてもその他の成分の流量によっても発電性能が変化する<sup>1), 2)</sup>。また、改質後のガスには残留メタンや一酸化炭素、二酸化炭素が含まれるので、これらの化合物の影響で電極性能が変化する可能性もある<sup>3)~9)</sup>。以上のことを考慮すると、LSGMC 電解質を用いたシールレス平板構造の SOFC の実用性を評価するには、実際に都市ガスの改質反応で得られたガスを用いた発電試験を行なう必要がある。

本研究においては、量産可能な技術を適用して LSGMC 電解質を用いた平板形セルを作製し、また実用化が検討されているシールレス方式のセルスタック構造を模擬した単セルスタックユニットを製作し、これらに改質器及び水蒸気発生器を組み合わせて、都市ガスを燃料とする単セルスタック発電試験を行なった。パラメータとして、発電温度、改質器温度、S/C、燃料流量などを変化させ、種々の条件での発電性能を系統的に評価した。この単セルスタック試験結果に基づいて、定格出力 1kW 級の SOFC 発電モジュールを用いた都市ガス燃料による改質発電試験を行い、その実用性を検証した。

4.2 単セルスタック発電試験

4.2.1 実験

(1) 発電セルの作製

図 4-1 に示す量産可能な製造プロセスを適用して、実用サイズ（直径 120mm）の円形平板形の発電セルを作製し、発電試験に供するものとした。

LSGMC 電解質への Co 添加量及び電解質厚みは、第 2 章に示したエネルギー変換効率の計算結果に基づき、Co 添加量は 5mol%、厚みは作製時のハンドリング性も考慮した 200 $\mu$ m とした。

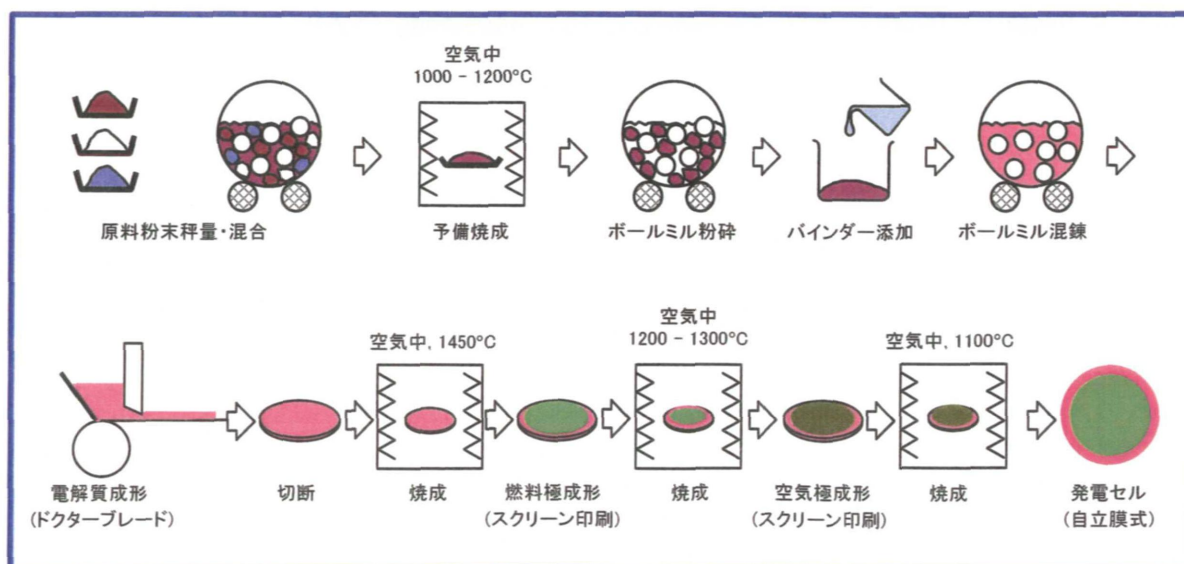


図 4-1 発電セルの製造プロセス

(a) 電解質原料粉の作製

電解質の出発原料には  $\text{La}_2\text{O}_3$  (99.99%)、 $\text{SrCO}_3$  (99.9%)、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  (99.99%)、 $\text{MgO}$  (99.99%)、 $\text{CoO}$  (99.5%) を用い、 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$  の組成になるように秤量してボールミルで混合した後、大気雰囲気中、温度 1100~1200℃で 6 時間仮焼し、粉碎することにより電解質原料粉を得た。

(b) 電解質の成形・焼結

電解質原料粉に、有機溶剤及び解膠剤を添加してボールミル混合を行った。続いて可塑剤及びバインダーを添加してボールミル混合を行った。さらに成形時にピンホールの原因となる気泡を除去するため、ボールミル混合を行いながら減圧脱泡を行った。この際、電解質スラリー中の有機溶剤の揮発が生じることを利用し、粘度調整を行った。適正粘度となった電解質スラリーを、ナイフ型ドクター（金属ナイフ）を2枚組み合わせたダブルブレードタイプのドクターブレード装置を用い、キャリアフィルムを適正速度で搬送しながら、グリーンシートに成形した。写真4-1に電解質グリーンシートの成形に使用したドクターブレード装置とその成形状況を示す。得られた電解質グリーンシートは大気雰囲気中で乾燥した後、所定の寸法に切り出し、アルミナセッター上に置いて大気中で焼結を行った。電解質グリーンシートの焼結は解膠剤、可塑剤、バインダー等の有機物の揮発分解を考慮した脱脂工程を昇温の途中段階に設けた上、温度1450℃、6時間保持で行った。電解質グリーンシートの脱脂・焼結に用いた電気炉を写真4-2に示す。

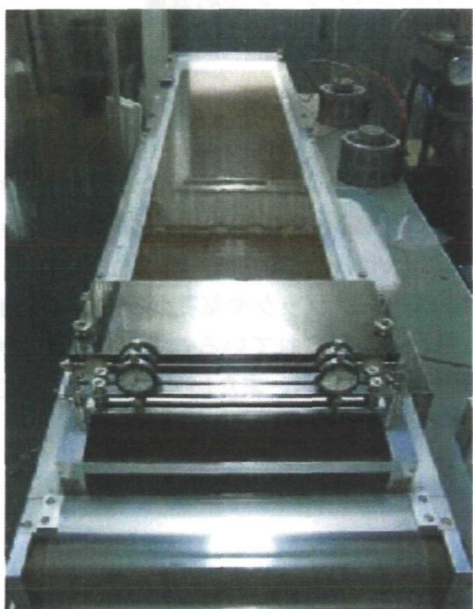
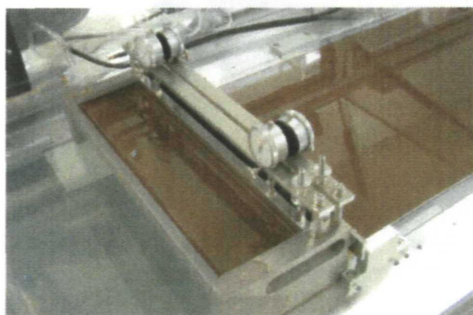


写真 4-1 電解質グリーンシートの成形に使用したドクターブレード装置



写真 4-2 電解質の焼結に使用した電気炉

(c) 燃料極の成形・焼結

燃料極の原料には NiO (99.9%) と  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$  (99.9%) を用いて、所定の組成となるように秤量し、混合した。これに有機溶剤、解膠剤及び消泡剤を添加してボールミル混合を行った。続いて、バインダーを添加し、混練機による混練を行った。こうして得られた燃料極スラリーを写真 4-3 に示すスクリーン印刷装置を用いて電解質焼結体に塗布した後、大気中、温度 1200°C で 3 時間焼結した。

(d) 空気極の成形・焼結

空気極の原料には  $Sm_2O_3$  (99.99%)、 $SrCO_3$  (99.9%)、 $CoO$  (99.5%) を用いて、 $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$  の組成になるように秤量してボールミルで混合した後、大気雰囲気中、温度 1200°C で 6 時間仮焼し、粉碎して空気極原料粉を得た。続いて、空気極原料粉にペースト剤と希釈剤を加え、乳鉢で混合を行ってスラリーを得た。このスラリーを写真 4-3 に示すスクリーン印刷機を用いて電解質焼結体に塗布した後、大気雰囲気中、温度 1100°C で 3 時間焼結した。

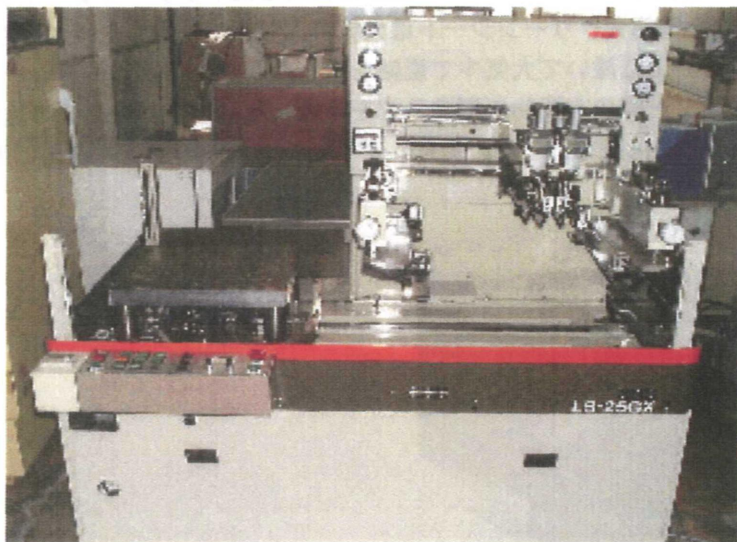


写真 4-3 燃料極、空気極の成形に使用したスクリーン印刷装置

(e) 発電セルの品質確認

上記 (a) ~ (d) に示したプロセスで作製された発電セルの外観写真を写真 4-4 に示す。電解質及び電極の直径はそれぞれ 120mm、115mm、電極面積  $103\text{cm}^2$  である。本発電セルの断面について電子顕微鏡による観察を行った。その電子顕微鏡写真を写真 4-4~写真 4-8 に示す。電解質、燃料極及び空気極の厚さは、それぞれ約  $200\mu\text{m}$ 、約  $30\mu\text{m}$ 、約  $30\mu\text{m}$  の均一な膜厚が得られていることが確認された。また、電解質は微細クラックや気孔が存在しない緻密構造が、燃料極及び空気極はガス通流が容易な多孔質構造が得られていることが確認された。また、電解質焼結体は相対密度として 98% 以上の緻密体を得られ、また図 4-2 に示す XRD 測定結果より、ランタンガレート ( $\text{LaGaO}_3$ ) の単相が得られている。

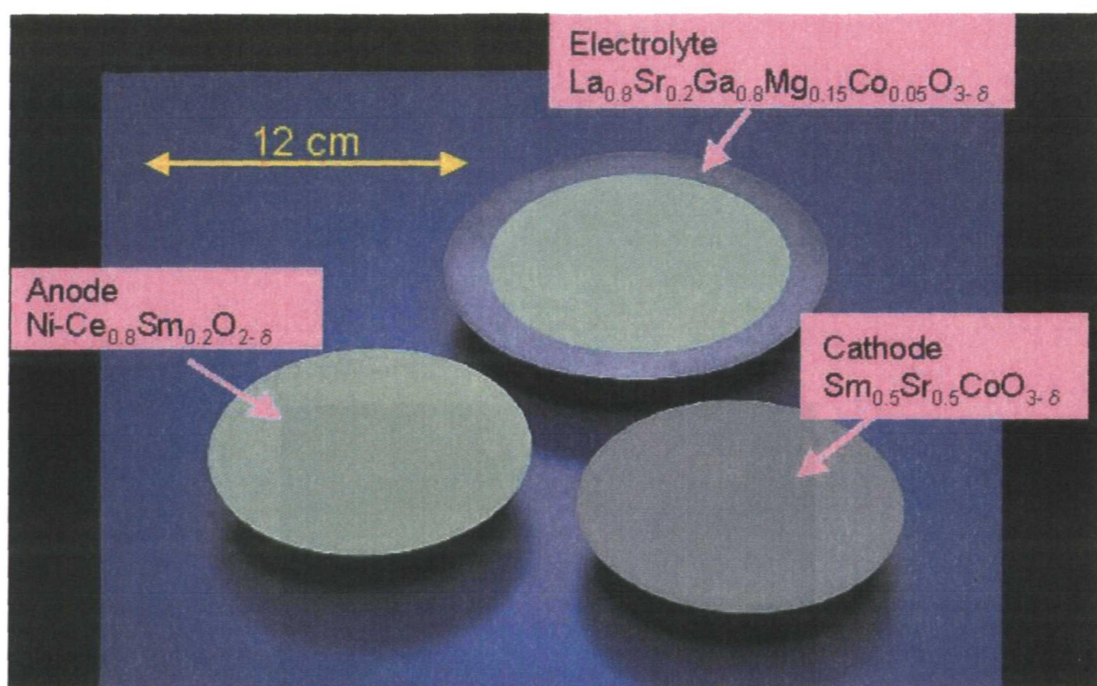


写真 4-4 発電セルの外観写真

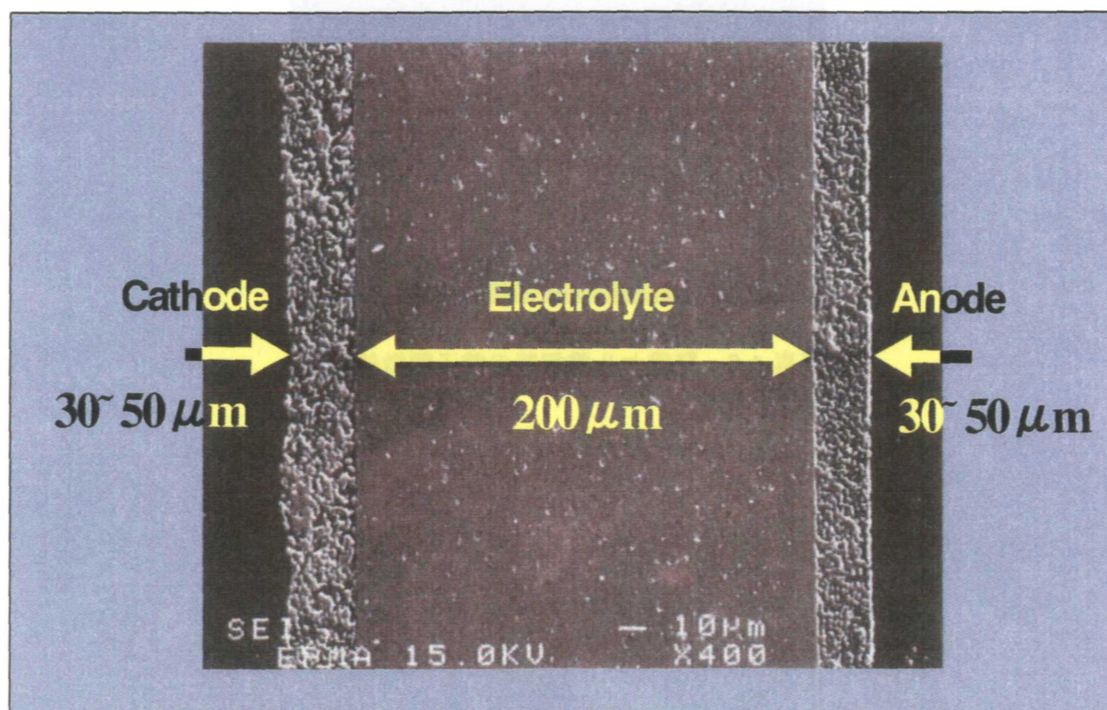


写真 4-5 発電セル断面の電子顕微鏡写真

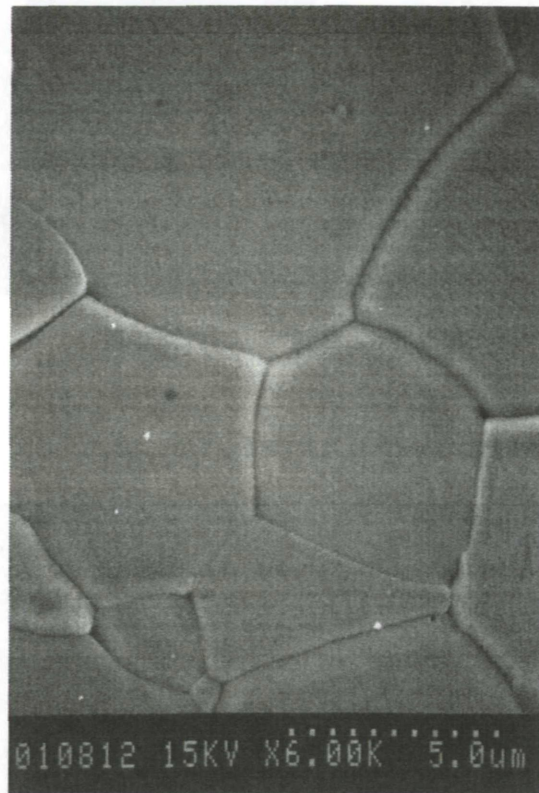


写真 4-6 発電セル電解質の電子顕微鏡写真

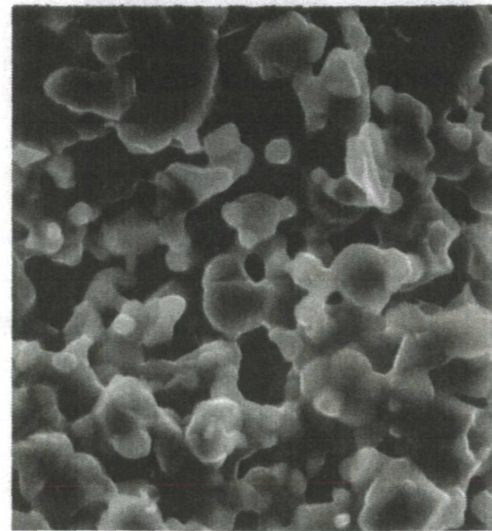
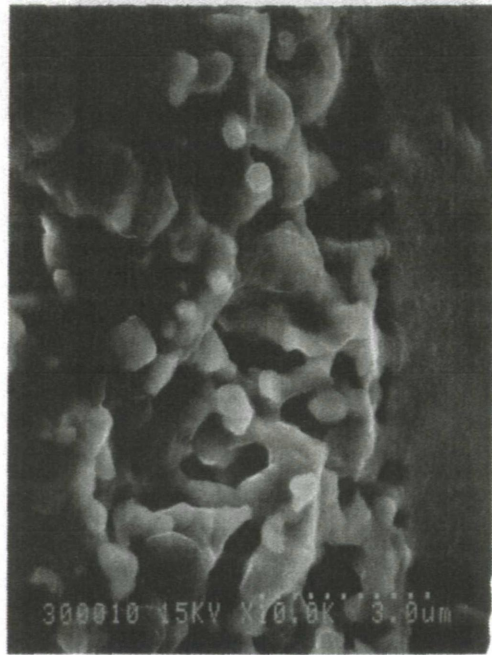
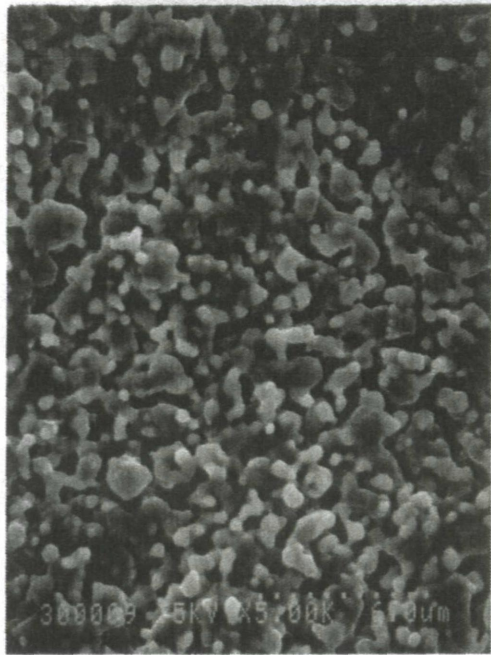


写真 4-7 発電セル燃料極の電子顕微鏡写真

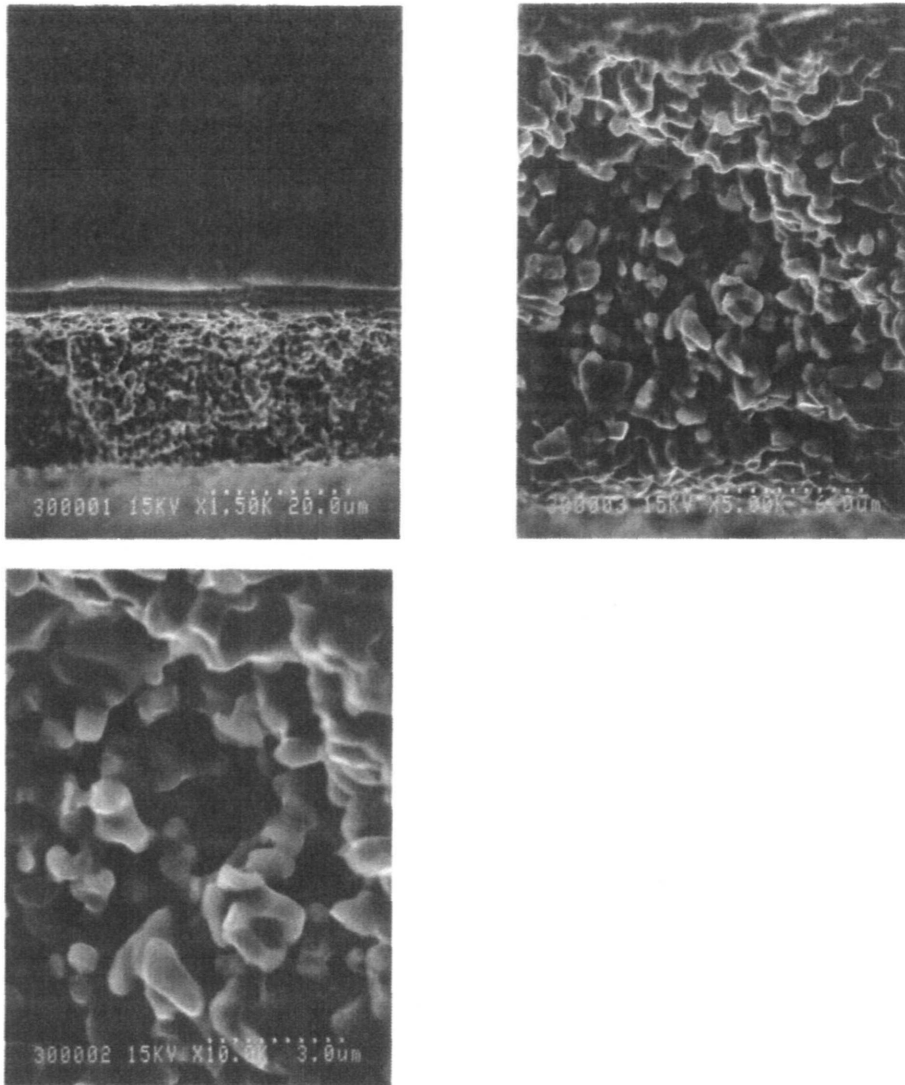


写真 4-8 発電セル空気極の電子顕微鏡写真

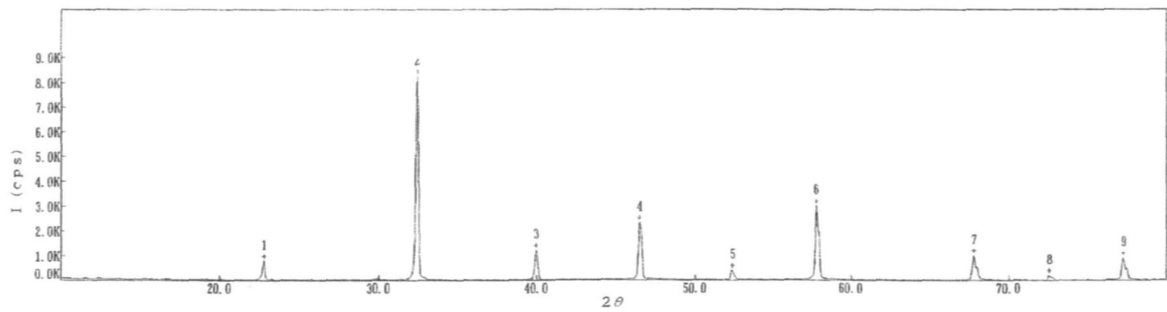


図 4-2 電解質焼結体の XRD 測定結果

## (2) 発電試験装置

現在、実用化が検討されている低温作動 SOFC 発電モジュールの単セルスタックユニットの構造模式図を図 4-3 に示す。単セルスタックユニットは、発電セルを中心として多孔質集電体及びステンレス鋼製金属セパレータで挟み込んでいる。このスタックユニットは、スタッキングが容易なシールレス構造であることを特徴とし、燃料及び空気はセパレータ中央のオリフィスより供給され、集電体内を通過して発電セル外周に向かって流れる。シールレス構造であるため、電池反応に使われなかった残余燃料及び残余酸素はスタック周辺部で燃焼し、セルスタックの温度維持に寄与する。本研究では、この構造を模擬した単セルスタックユニットを製作し、その上下に昇温加熱のためのヒータ板を設置し、発電試験を行った。

スタックユニット発電試験装置を写真 4-9 に、装置構成を図 4-4 に示す。水蒸気発生器の中、あるいは出口で水蒸気と燃料の混合気体を作り、これを予備改質器に導入して生成するガスを燃料極に導く構造である。燃料系には水素、都市ガス、パージ用窒素が供給でき、乾燥状態、水蒸気加湿状態をバルブで切り換えることが可能である。また、改質ガスをスタックに供給するラインと予備改質器をバイパスして燃料を直接スタックに供給するラインが設けられている。

改質器は触媒を充填したステンレス管（内径 15mm、長さ 350mm）を管状炉で加熱する構造とした。改質触媒は前章で評価した Ru 触媒を用いた。触媒充填量は 30g (27ml) で一定とした。このとき、触媒層の長さは 154mm であり、空間速度は都市ガス 0.67ml/min/cm<sup>2</sup>、S/C=3 のときに SV=700h<sup>-1</sup> と計算される。管状炉の温度は触媒管の外壁で制御するが、触媒出口温度が設定温度になるように炉の温度を設定した。

水蒸気発生器は気化筒と上下 2 段のマントルヒータから構成される。気化筒は内径 28mm、長さ 380mm である。燃料と水蒸気との混合は気化筒の内部、あるいは出口で行なえるようになっているが、より安定に発生させるために気化筒の内部で混合する方法を基本とした。マントルヒータの温度は、気化筒内部の温度が下部で 80℃以下、上部で 150℃以上になるように設定した。

燃料供給系の水蒸気発生器より下流は全て高温であるため、その上流側の常温部分に用いた PTFE 製の継手で絶縁を行なった。また、触媒管、気化筒、配管類は全て実験台から絶縁し、断熱材を介して支持されている。

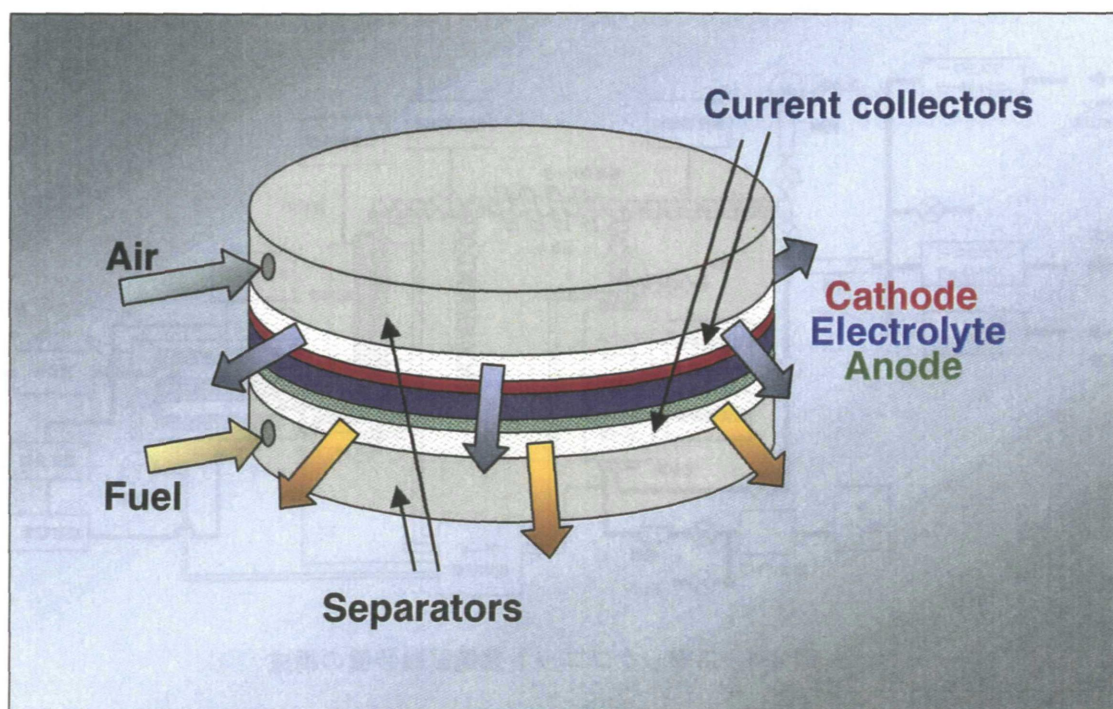


図 4-3 シールレス方式の単セルスタックユニットの構造





写真 4-9 スタックユニット発電試験装置

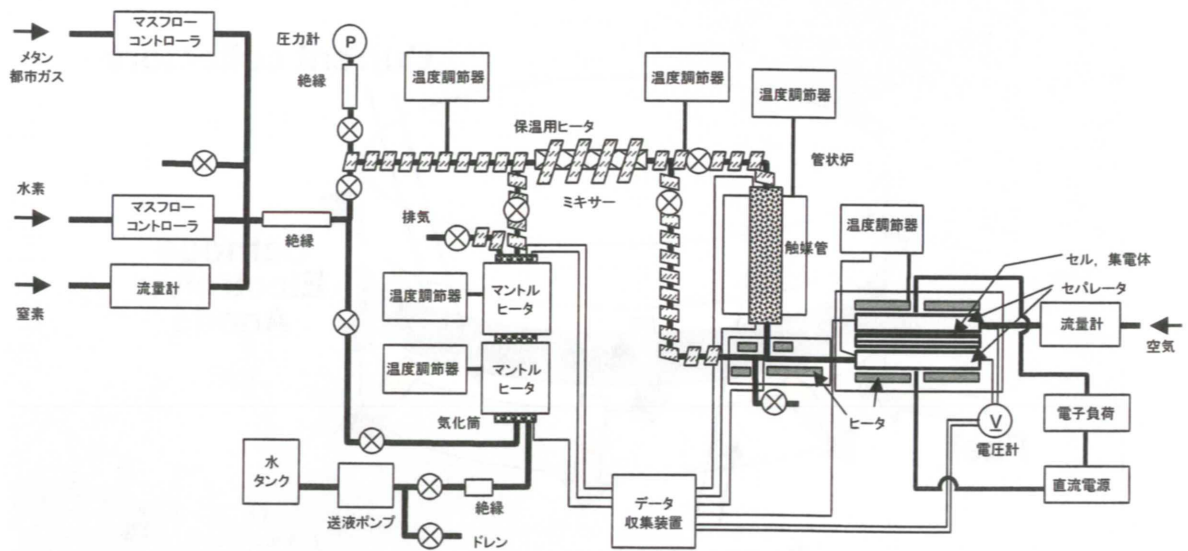


図 4-4 スタックユニット発電試験装置の構成

### (3) 燃料利用率、効率の計算方法

燃料利用率、発電効率については以下の方法で計算した。

表4-1に示す炭化水素の燃焼反応から、本研究で用いている都市ガス（平均分子 $C_{1.17}H_{4.33}$ ）の燃焼熱は905.6kJ/mol、都市ガス1分子あたりの移動電子数は9.0となる。これより、都市ガス流量1ml/min/cm<sup>2</sup>（ $4.465 \times 10^{-5}$  mol/min/cm<sup>2</sup>）のとき、効率100%における出力密度は0.674W/cm<sup>2</sup>、燃料利用率100%における電流密度は0.646A/cm<sup>2</sup>となる。実験で得られた出力密度、電流密度は上記の値と流量から発電効率（LHV）、燃料利用率に換算した。

なお、本研究で用いているスタックユニット発電試験装置の場合、改質反応に必要な熱はスタックとは別の電気炉から供給されている。この熱は、発電モジュールにおいてはセルスタックでのジュール発熱や余剰燃料の燃焼など、燃料の熱量から電力を取り出した残りのエネルギーである。すなわち、適切な熱利用ができれば燃料以外のエネルギー源は必要ないことを示している。したがって、効率計算の基準となる熱量としては燃料のもつ熱量のみを考慮すればよく、改質反応のために供給された熱量を加える必要はないと考える。

表 4-1 水素及び炭化水素の燃焼反応

燃料	反応式	$-\Delta H^\circ$ [kJ/mol]	燃料 1 分子あ たりの移動電 子数
水素	$H_2 + 0.5 O_2 \rightarrow H_2O$	241.8	2
メタン	$CH_4 + 2 O_2 \rightarrow CO_2 + 2 H_2O$	802.4	8
エタン	$C_2H_6 + 3.5 O_2 \rightarrow 2 CO_2 + 3 H_2O$	1427.8	14
プロパン	$C_3H_8 + 5 O_2 \rightarrow 3 CO_2 + 4 H_2O$	2044.0	20
ブタン	$C_4H_{10} + 6.5 O_2 \rightarrow 4 CO_2 + 5 H_2O$	2648.5	26
都市ガス	$C_{1.17}H_{4.33} + 2.26 O_2 \rightarrow 1.17 CO_2 + 2.17 H_2O$	905.6	9.0

### (4) 実験条件

実験条件を表4-2に示す。水素では流量とセパレータ温度の2つのパラメータ、都市ガスでは流量、セパレータ温度、S/C、触媒温度の4つのパラメータを変化させて測定をした。なお、水素3ml/min/cm<sup>2</sup>と都市ガス0.67ml/min/cm<sup>2</sup>は酸化反応における電荷移動量が等しく、燃料利用率70%での電流密度がどちらも0.3A/cm<sup>2</sup>となる。空気の流量は水素、都市ガスのそれぞれ5、22.5倍とした。都市ガスとしては、付臭剤を含まない模擬都市ガス（CH<sub>4</sub>:88.9vol%、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>:6.8vol%、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>:3.1vol%、n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>:1.2vol%）を用いた。

表 4-2 単セルスタックユニット発電試験条件

試験 番号	燃料	流量 [ml/min/cm <sup>2</sup> ]	セパレータ 温度 [°C]	S/C	触媒温度 [°C]
①	水素	3 ~ 6	650 ~ 800	—	—
②	都市ガス	0.67 ~ 1.33	650 ~ 800	3	650
③	都市ガス	0.67	650 ~ 800	3	550 ~ 750
④	都市ガス	0.67	650 ~ 800	2.5 ~ 5	650
⑤	都市ガス	0.67	750	2.5 ~ 5	550 ~ 750

## 4.2.2 実験結果と考察

### (1) 燃料流量と発電性能の関係

図 4-5～図 4-8 に水素での発電性能（試験番号①）を示す。また、開回路起電力及び燃料利用率 70%での電圧を表 4-3 に示す。都市ガスでの発電性能（試験番号②）も同様に図 4-9～図 4-12、表 4-4 に示す。電流密度  $0.3\text{A}/\text{cm}^2$ 、燃料利用率 70%、温度  $750^\circ\text{C}$  の条件において、水素及び都市ガスの電圧はそれぞれ  $0.84\text{V}$ 、 $0.80\text{V}$  であった。電流と電圧の関係を表す曲線は水素と都市ガスでほぼ平行であり、電流密度が変化しても開回路起電力の差がほぼ維持されている。

水素及び都市ガスについて、ネルンストの式 (4-1) より求められる理論起電力を表 4-5 及び表 4-6 に示す。水素では水蒸気量を 1%とした。また、都市ガスは触媒で平衡に達したガスが供給されるものとし、さらに燃料電池反応は水素と酸素に対してのみ起こり、 $\text{CO}$  及び  $\text{CH}_4$  の直接発電は起こらないものとした。また、水素及び都市ガスとも空気極側の酸素分圧は  $0.21\text{atm}$  とした。

$$E = - \cdot G/2F + RT/ (2F) \cdot \ln (p\text{H}_2 \cdot p\text{O}_2^{0.5}/p\text{H}_2\text{O}) \quad (4-1)$$

実験結果と理論起電力を比較すると、水素の場合には実験結果の方が低い。この理由としては 2 つのことが考えられる。1 つは電解質の輸率が 1 でないために暗電流が生じ、燃料極側の酸素分圧が増加していることである。もう 1 つにはスタック周囲からの酸素の逆拡散がある。燃料流量を多くした際に電圧が上昇するのは、暗電流の寄与が相対的に小さくなることで説明できる。

都市ガスでは、水素の場合よりも実験結果と理論起電力が近い値となった。これから、改質器で十分に平衡組成に到達していると予測できる。また、燃料流量を多くしたときの開回路起電力の変化は小さかったが、もともと水蒸気を多量に添加しているので、暗電流による酸素分圧の上昇の影響が小さいためと考えられる。

表 4-3 水素での発電性能（試験番号①）

流量 [ml/min/cm <sup>2</sup> ]	セパレー タ温度 [°C]	開回路 起電力 [V]	燃料利用率 70%		
			電圧 [V]	出力密度 [W/cm <sup>2</sup> ]	効率 [%LHV]
3	650	1.053	0.772	0.232	43.1
3	700	1.033	0.827	0.248	46.2
3	750	1.011	0.837	0.251	46.8
3	800	0.986	0.832	0.250	46.5
4	650	1.071	0.720	0.290	40.3
4	700	1.051	0.800	0.322	44.7
4	750	1.029	0.830	0.334	46.4
4	800	1.007	0.833	0.335	46.6
5	650	1.084	0.667	0.336	37.3
5	700	1.063	0.770	0.388	43.0
5	750	1.043	0.806	0.406	45.0
5	800	1.021	0.827	0.416	46.2
6	650	1.095	0.611	0.370	34.1
6	700	1.074	0.736	0.445	41.1
6	750	1.055	0.796	0.482	44.5
6	800	1.033	0.816	0.494	45.6

表 4-4 都市ガスでの発電性能（試験番号②、S/C=3、触媒温度 650℃）

流量 [ml/min/cm <sup>2</sup> ]	セパレー タ温度 [℃]	開回路 起電力 [V]	燃料利用率 70%		
			電圧 [V]	出力密度 [W/cm <sup>2</sup> ]	効率 [%LHV]
0.67	650	0.986	0.701	0.210	46.3
0.67	700	0.964	0.777	0.233	51.3
0.67	750	0.955	0.801	0.241	52.9
0.67	800	0.937	0.801	0.240	52.9
0.89	650	0.987	0.641	0.258	43.2
0.89	700	0.978	0.740	0.298	49.8
0.89	750	0.964	0.782	0.314	52.7
0.89	800	0.946	0.795	0.320	53.5
1.12	650	0.996	0.590	0.297	39.5
1.12	700	0.980	0.701	0.353	46.9
1.12	750	0.968	0.757	0.381	50.6
1.12	800	0.951	0.779	0.392	52.1
1.33	650	0.992	0.503	0.304	34.0
1.33	700	0.978	0.648	0.392	43.8
1.33	750	0.968	0.720	0.436	48.6
1.33	800	0.953	0.750	0.454	50.7

表 4-5 水素（1%水蒸気添加）を燃料として発電するときの理論起電力[V]

発電温度[℃]	650	700	750	800
起電力[V]	1.172	1.166	1.160	1.154

表 4-6 触媒で平衡組成まで改質したガスを用いて発電するときの理論起電力[V]

(a) S/C=3

		発電温度[℃]			
		650	700	750	800
触媒 温度 [℃]	550	0.994	0.979	0.963	0.947
	600	1.007	0.992	0.977	0.962
	650	1.015	1.000	0.986	0.971
	700	1.017	1.003	0.988	0.974
	750	1.017	1.002	0.988	0.973

(b) 発電温度 750℃

		S/C			
		2.5	3	4	5
触媒 温度 [℃]	550	0.968	0.963	0.955	0.948
	600	0.984	0.977	0.965	0.956
	650	0.995	0.986	0.970	0.958
	700	1.000	0.988	0.971	0.958
	750	1.000	0.988	0.970	0.957

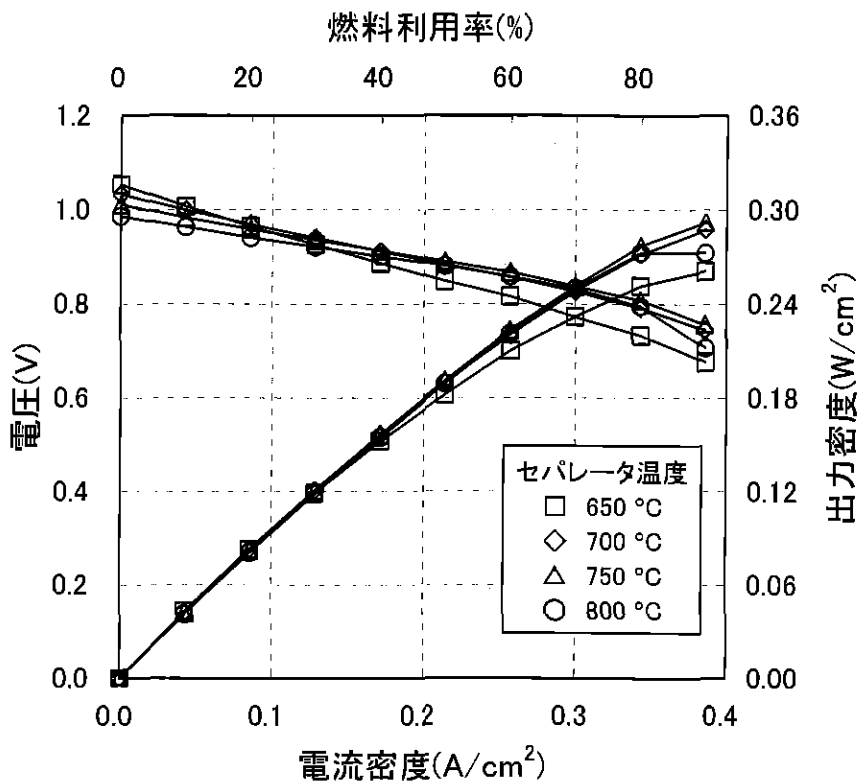


図 4-5 水素発電の電流電圧特性 (試験①、水素 3 ml/min/cm<sup>2</sup>)

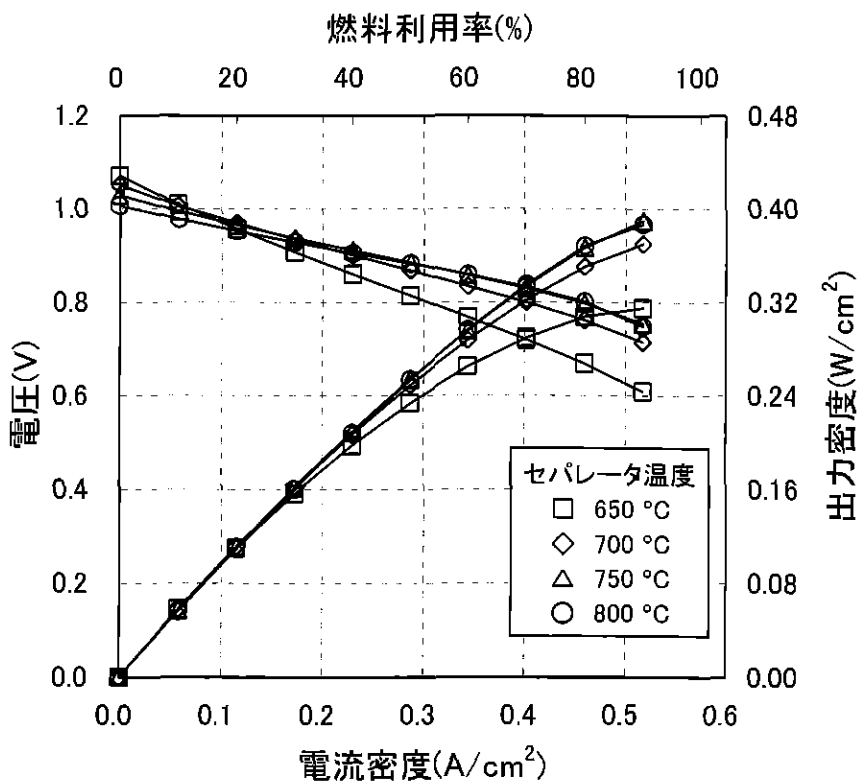


図 4-6 水素発電の電流電圧特性 (試験①、水素 4 ml/min/cm<sup>2</sup>)

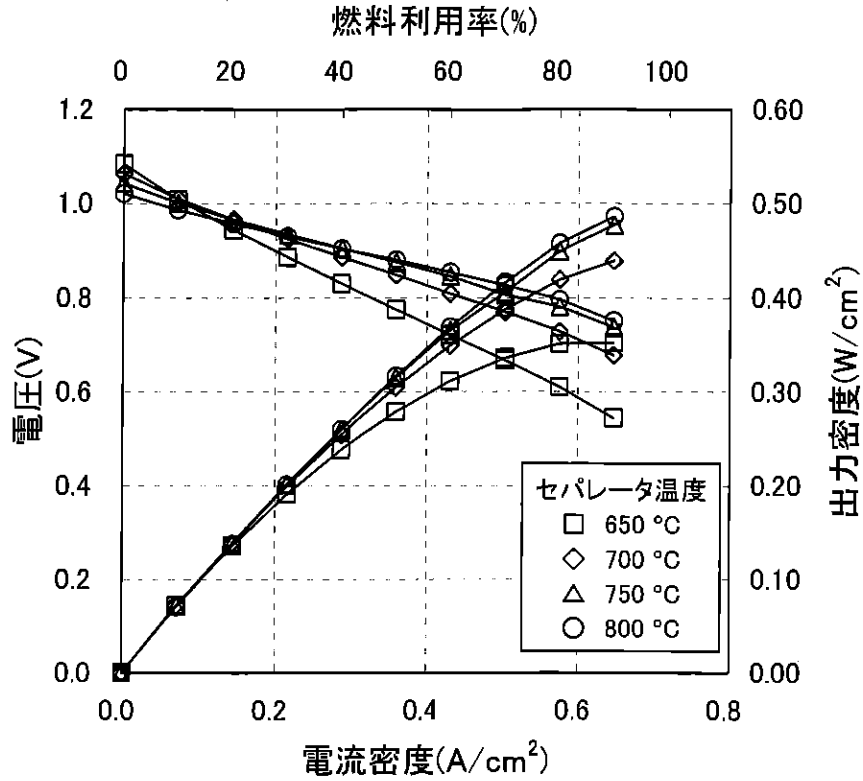


図 4-7 水素発電の電流電圧特性 (試験①、水素 5 ml/min/cm<sup>2</sup>)

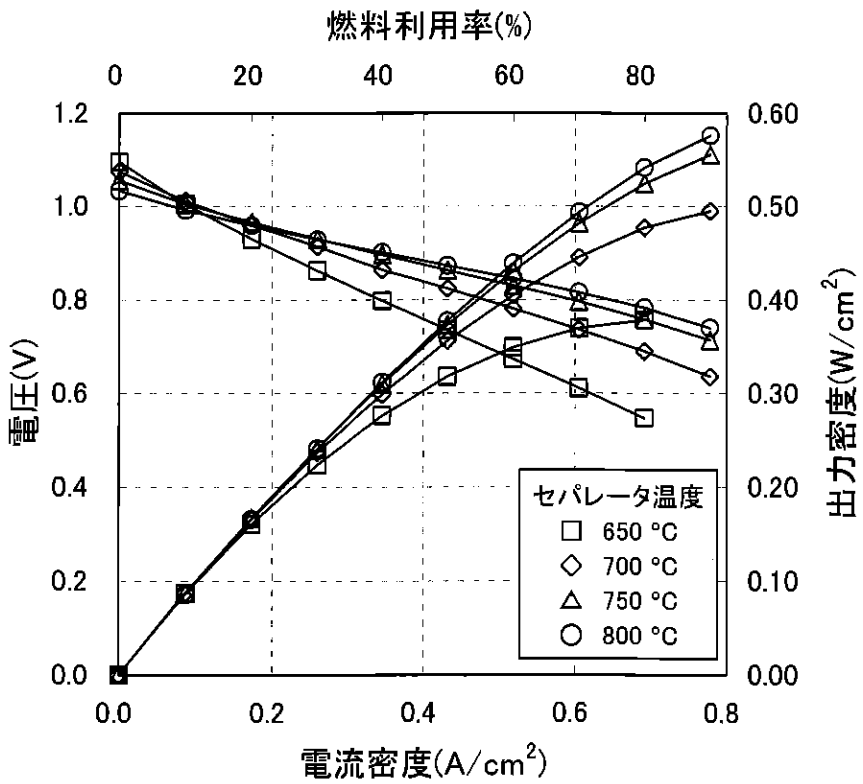


図 4-8 水素発電の電流電圧特性 (試験①、水素 6 ml/min/cm<sup>2</sup>)

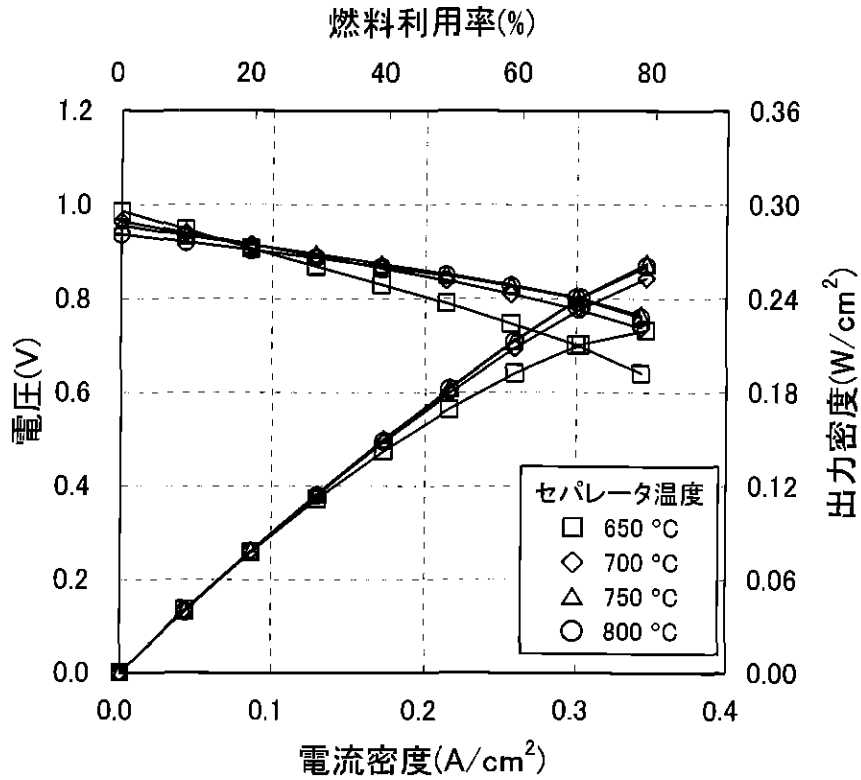


図 4-9 都市ガス発電の電流電圧特性 (試験②、都市ガス 0.67 ml/min/cm<sup>2</sup>)

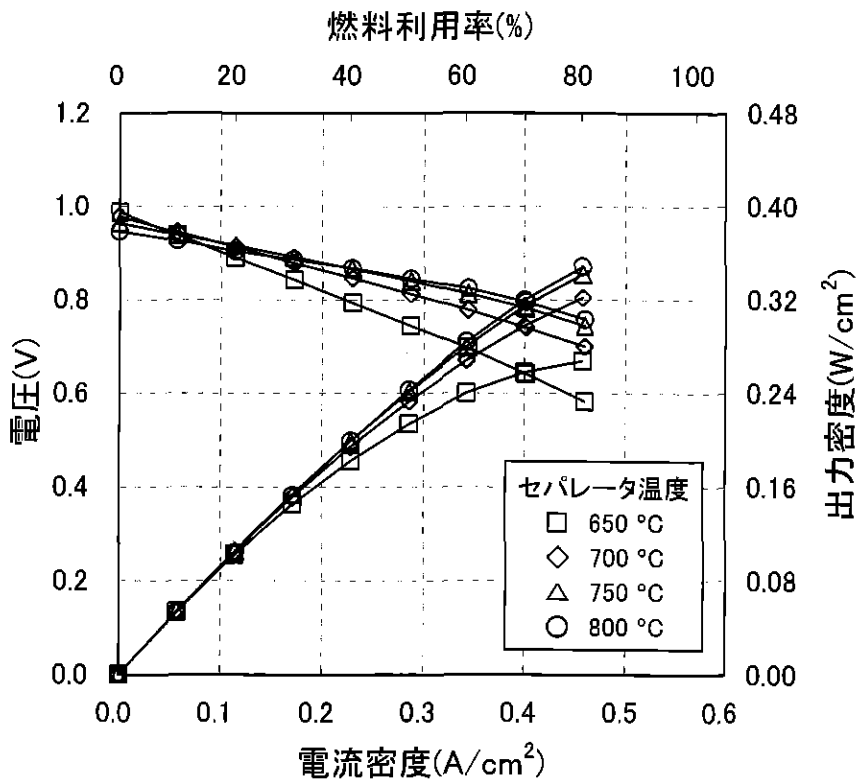


図 4-10 都市ガス発電の電流電圧特性 (試験②、都市ガス 0.89 ml/min/cm<sup>2</sup>)

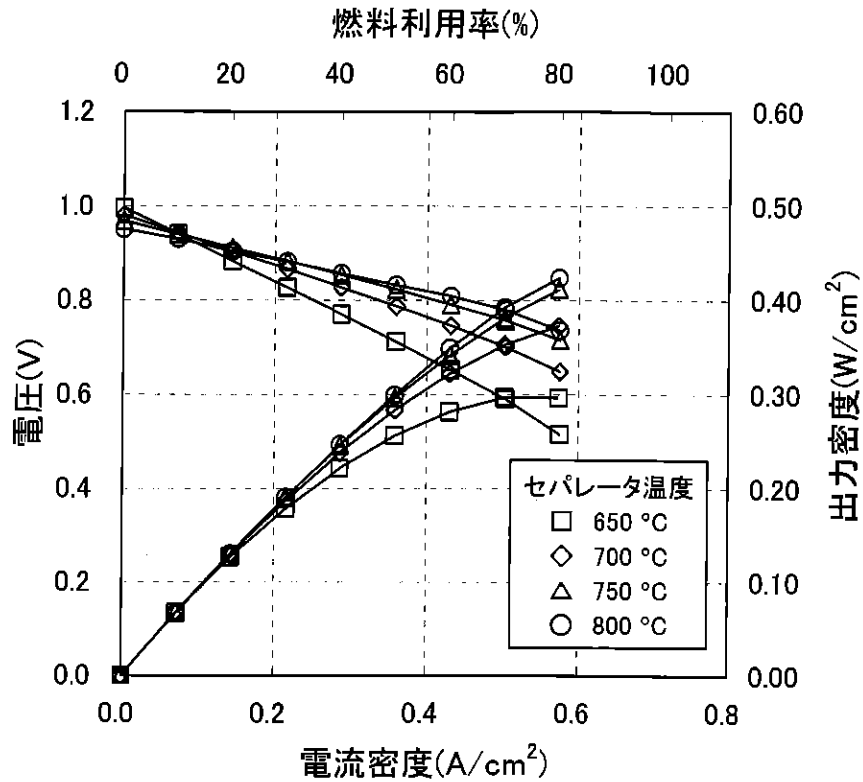


図 4-11 都市ガス発電の電流電圧特性 (試験②、都市ガス 1.11 ml/min/cm<sup>2</sup>)

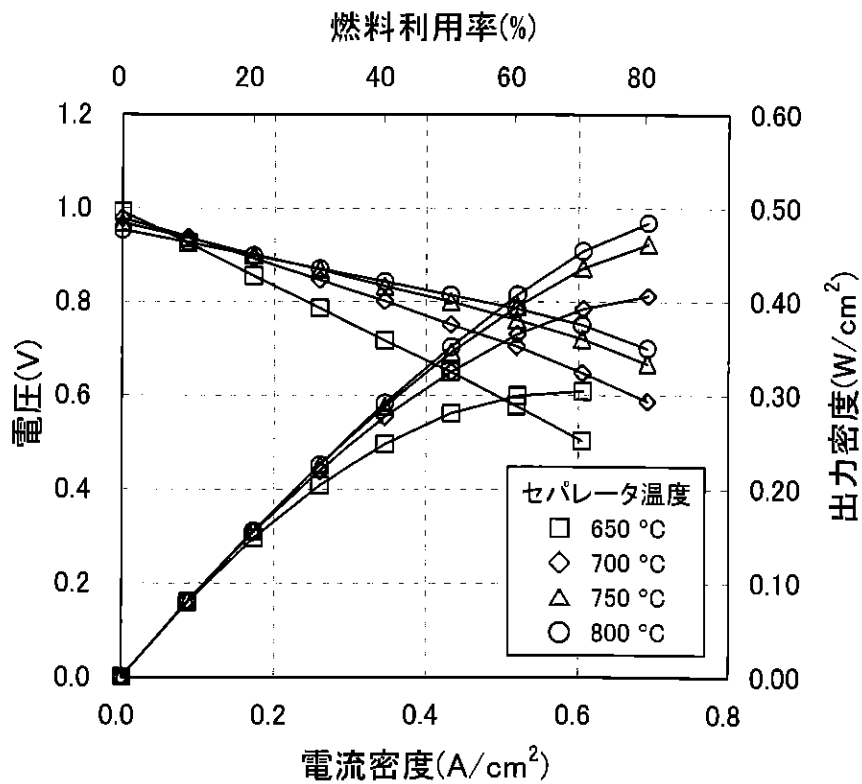


図 4-12 都市ガス発電の電流電圧特性 (試験②、都市ガス 1.33 ml/min/cm<sup>2</sup>)



## (2) 出力と効率の関係

図 4-5～図 4-12 のデータに基づき、水素、都市ガスそれぞれについて、出力密度と発電効率の関係を求め、図 4-13～図 4-20 に示した。図には、等電圧及び等電流密度を表す線も併記した。この図では、原点からできるだけ遠くまで線が伸びていることが高性能であることを示している。また、電圧が低下すると運転ができないという燃料電池の特性を考えると、高出力密度でも電圧が維持できること、すなわち、等電圧の線が横軸に平行に近いことも望ましい条件である。この観点から見ると、図 4-15 及び図 4-16 では出力密度  $500\text{mW}/\text{cm}^2$ 、発電効率 50% 程度で等電圧線が横軸に平行なので、 $750\sim 800^\circ\text{C}$  で水素燃料に対して高い性能を示していることがわかる。さらに、 $800^\circ\text{C}$  では燃料流量が  $3\text{ml}/\text{min}/\text{cm}^2$  の場合よりも  $4\sim 5\text{ml}/\text{min}/\text{cm}^2$  の方が性能が高いといえる。一方で、都市ガスについては、低温では等電圧線が立っていて、測定した領域よりもさらに流量が小さい方が望ましいことを示している。少ない燃料流量の領域でも等電圧線が横軸に平行に近づくのは  $750^\circ\text{C}$  以上である。このことから、都市ガスを燃料とする場合は、予備改質は行っても、水素での運転条件よりも高い温度で発電することが望ましいと考える。さらに、都市ガスの場合には流量が増えると電圧が急に低下する傾向が見られるが、予備改質器での処理容量を超えていることもこの原因として考えられる。予備改質器は都市ガス流量  $0.67\text{ml}/\text{min}/\text{cm}^2$  のときに  $\text{SV}=700\text{h}^{-1}$  であり、流量を増やした際には最大で  $\text{SV}=1400\text{h}^{-1}$  となっている。第 3 章の結果より平衡に達するのに必要な触媒量は  $\text{SV}=1000\text{h}^{-1}$  であり、 $1400\text{h}^{-1}$  では安定な改質平衡に到達していないことが考えられる。高出力密度での運転を行なうためには、燃料の流量に見合った予備改質器容量が必要であることを示している。

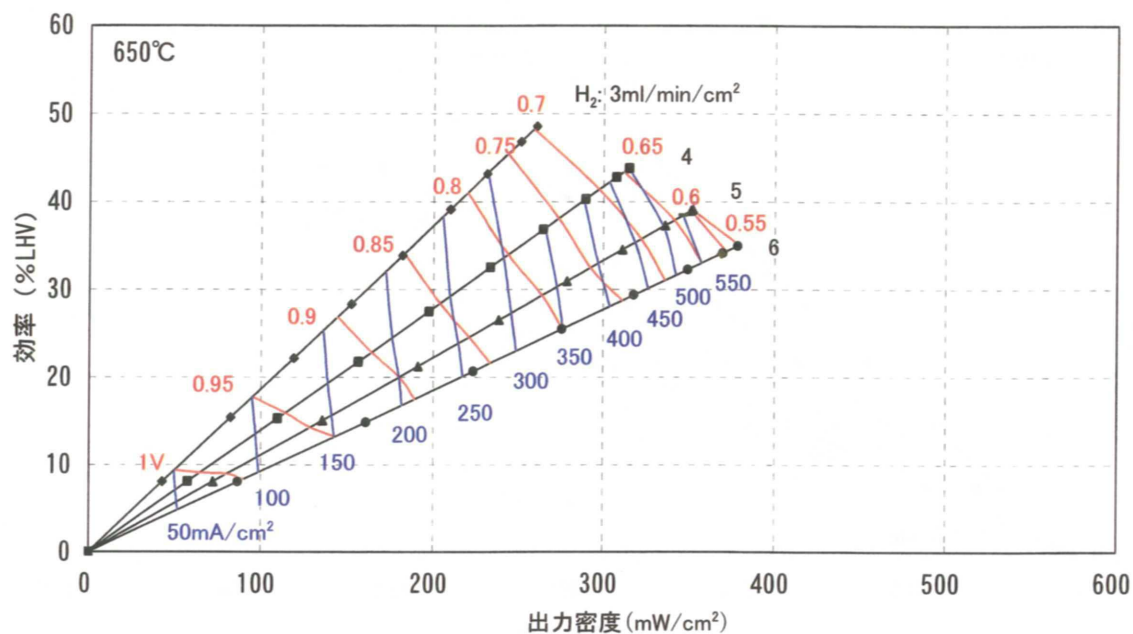


図 4-13 水素発電における出力密度と発電効率の関係 (650°C)

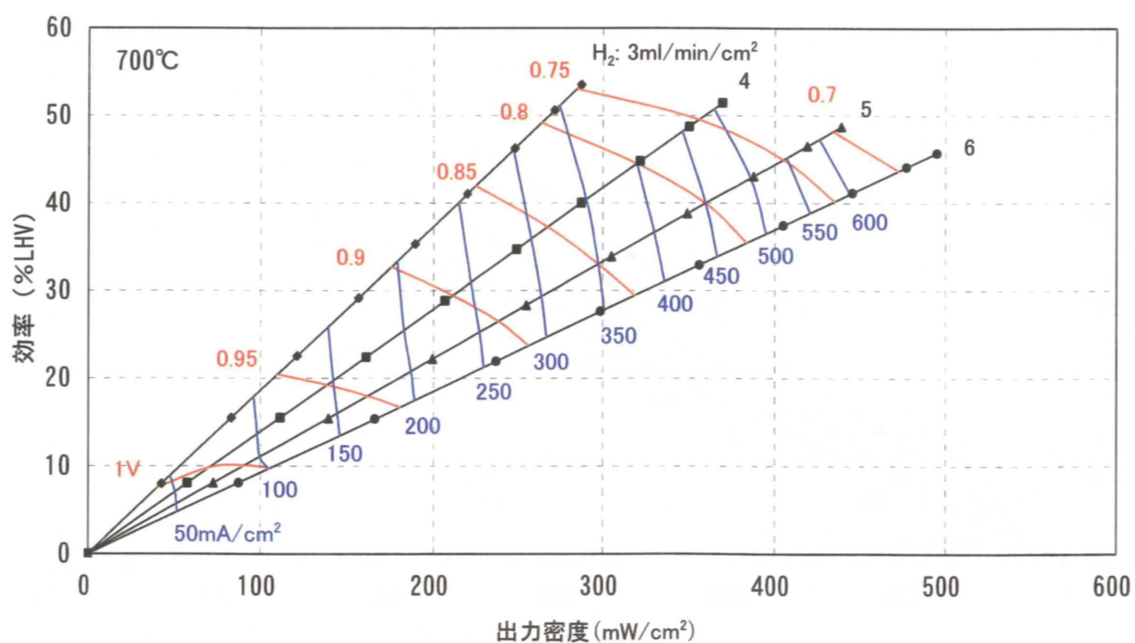


図 4-14 水素発電における出力密度と発電効率の関係 (700°C)

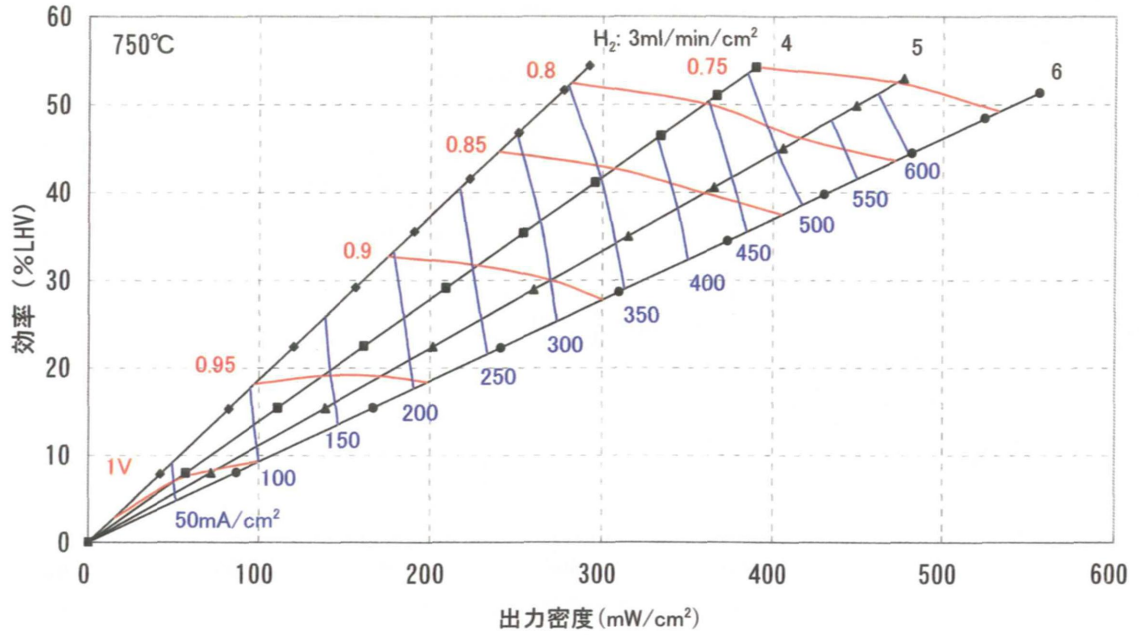


図 4-15 水素発電における出力密度と発電効率の関係 (750°C)

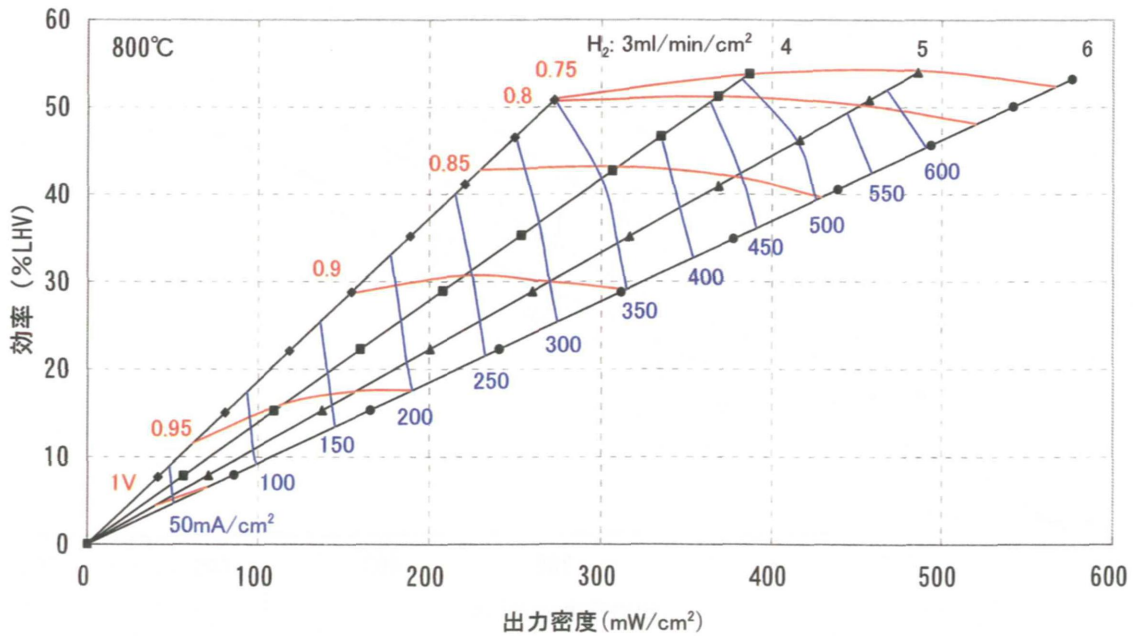


図 4-16 水素発電における出力密度と発電効率の関係 (800°C)

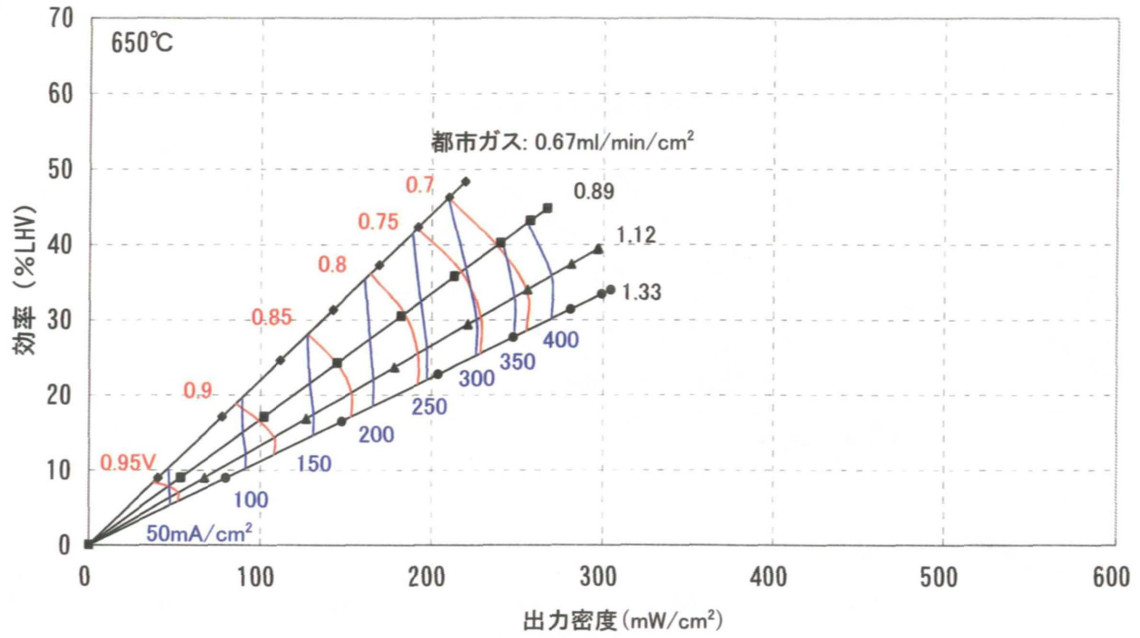


図 4-17 都市ガス発電における出力密度と発電効率の関係 (650°C)

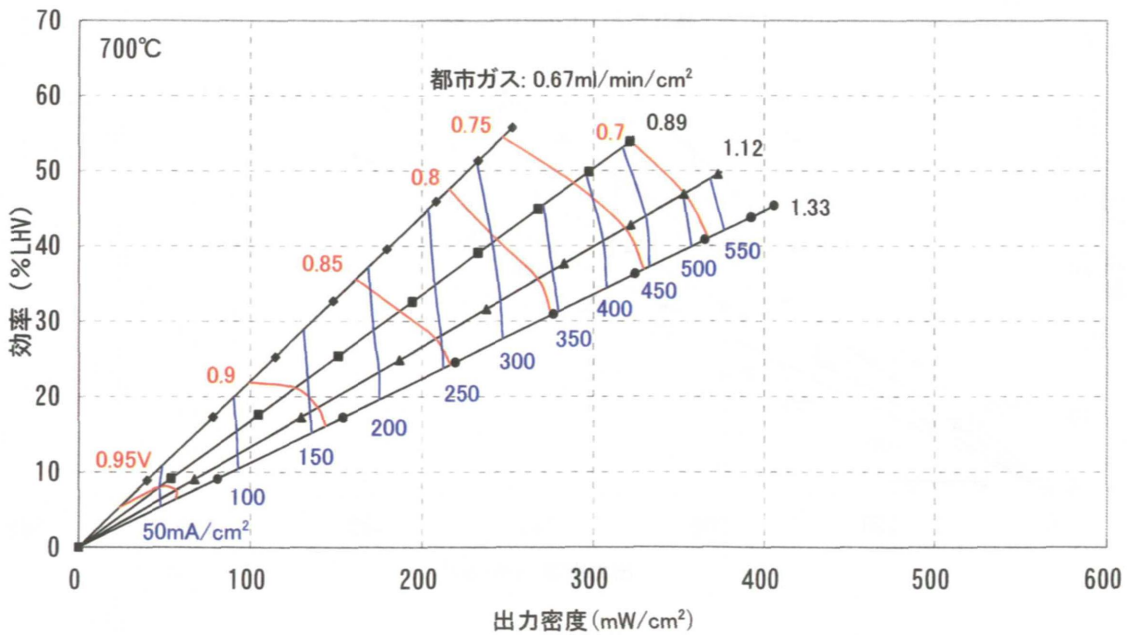


図 4-18 都市ガス発電における出力密度と発電効率の関係 (700°C)

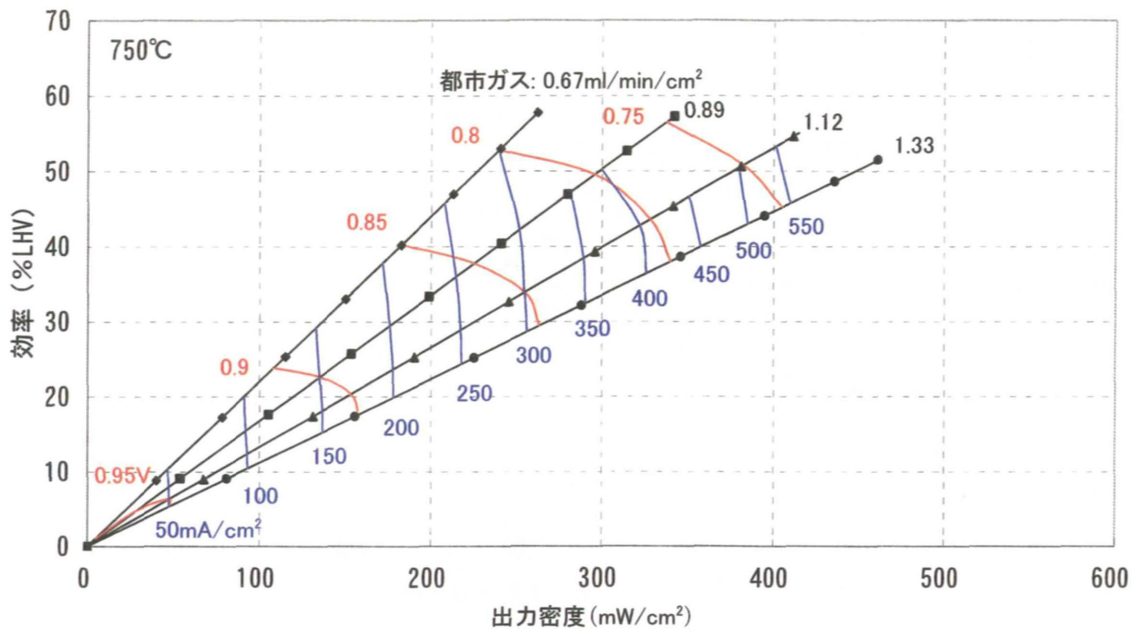


図 4-19 都市ガス発電における出力密度と発電効率の関係 (750°C)

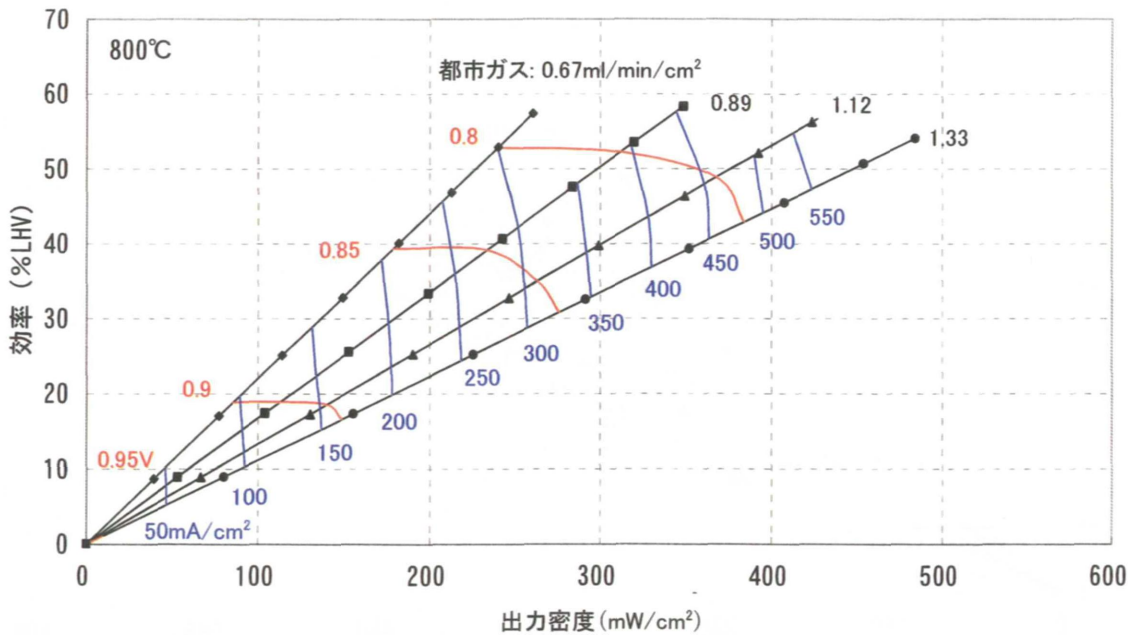


図 4-20 都市ガス発電における出力密度と発電効率の関係 (800°C)

(3) 改質器温度の影響

触媒温度が発電性能に与える影響（試験番号③）を図 4-21～図 4-24 に示す。また、開回路起電力及び燃料利用率 70%での性能を表 4-7 に示す。触媒温度が低いほど取り出せる電流の最大値が小さくなっているが、これは低温ほど平衡状態における水素の生成量が少なくなるためである。また、開回路起電力の低下も、ガス組成の変化に伴う理論起電力の低下によるものである。触媒温度が上昇して転化率がある一定値に近づくと発電性能も一定値に近づくと予想されるが、その温度として 650℃程度が境目となることが実験結果から確認できる。

表 4-7 都市ガスでの発電性能（試験番号③、S/C=3、流量 0.67ml/min/cm<sup>2</sup>）

セパレータ 温度 [℃]	触媒温度 [℃]	開回路 起電力 [V]	燃料利用率 70%		
			電圧 [V]	出力密度 [W/cm <sup>2</sup> ]	効率 [%LHV]
650	550	0.965	-	-	-
650	600	0.978	0.690	0.207	45.6
650	650	0.987	0.720	0.216	47.6
650	700	0.991	0.729	0.219	48.2
650	750	0.991	0.730	0.219	48.2
700	550	0.951	-	-	-
700	600	0.963	0.740	0.222	48.9
700	650	0.972	0.777	0.233	51.3
700	700	0.974	0.784	0.235	51.8
700	750	0.974	0.785	0.236	51.9
750	550	0.930	-	-	-
750	600	0.943	0.733	0.220	48.4
750	650	0.953	0.793	0.238	52.4
750	700	0.957	0.802	0.241	53.0
750	750	0.958	0.804	0.241	53.1
800	550	0.909	-	-	-
800	600	0.924	0.712	0.214	47.0
800	650	0.934	0.787	0.236	52.0
800	700	0.937	0.797	0.239	52.6
800	750	0.938	0.800	0.240	52.8

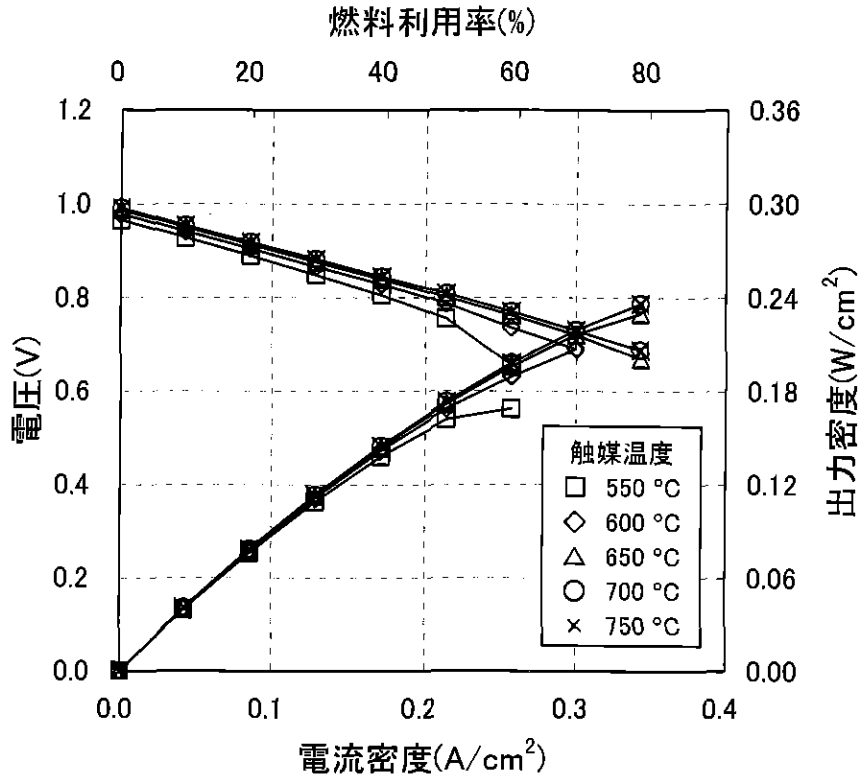


図 4-21 都市ガス発電における触媒温度の影響 (試験③、セパレータ 650°C)

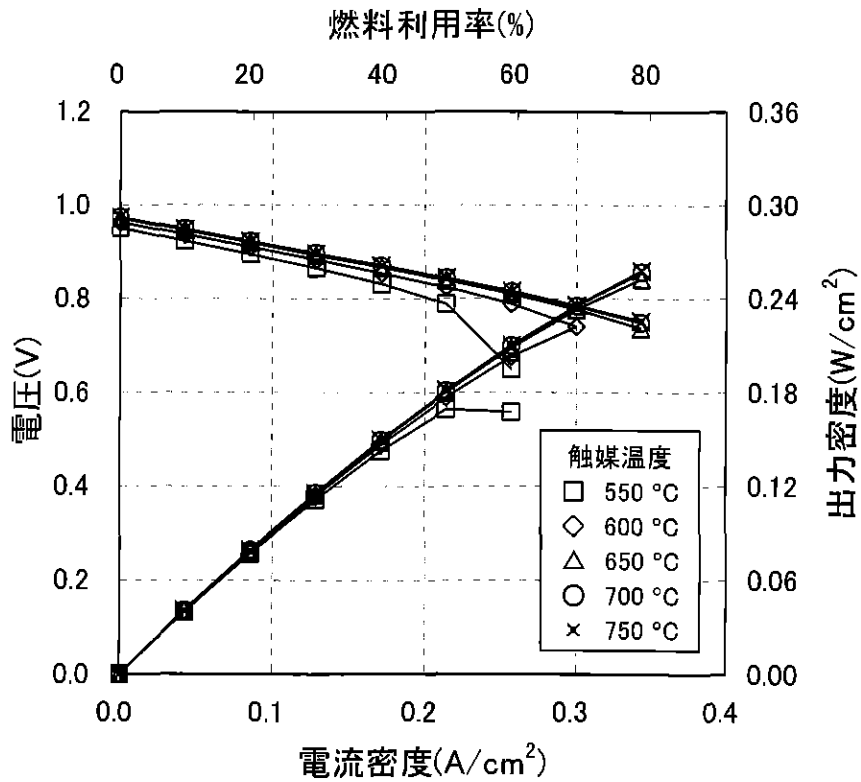


図 4-22 都市ガス発電における触媒温度の影響 (試験③、セパレータ 700°C)

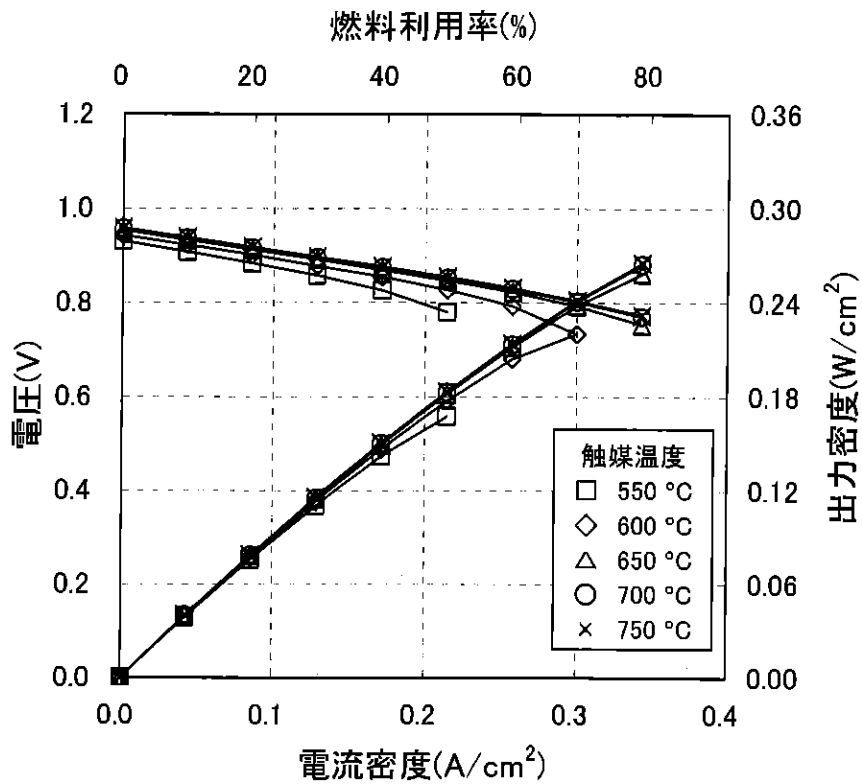


図 4-23 都市ガス発電における触媒温度の影響 (試験③、セパレータ 750°C)

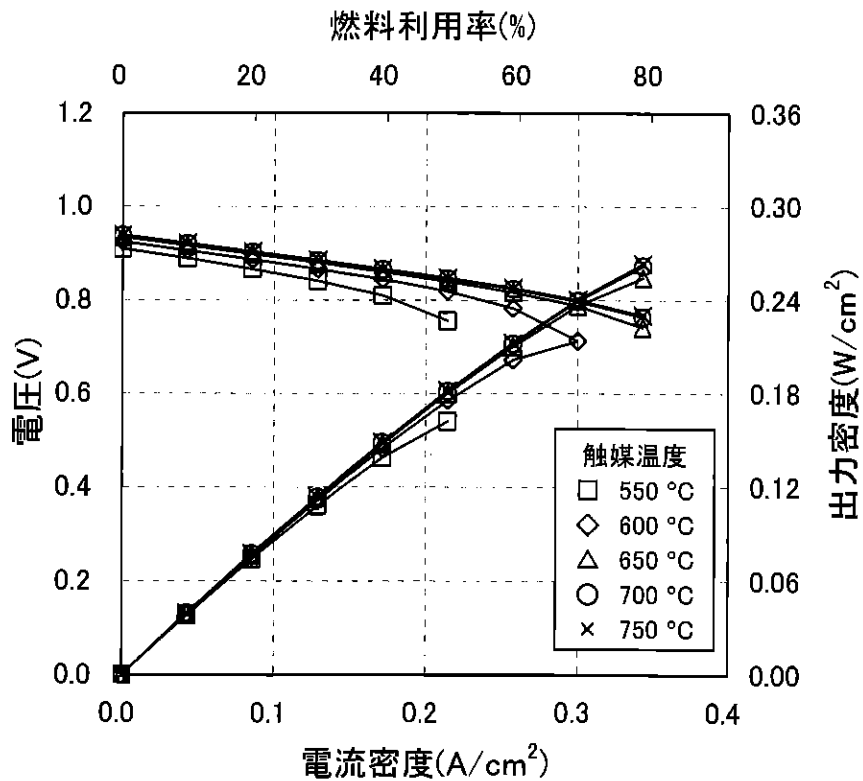


図 4-24 都市ガス発電における触媒温度の影響 (試験③、セパレータ 800°C)



#### (4) S/C の影響

S/C が発電性能に与える影響（試験番号④）を図 4-25～図 4-28 に示す。S/C=2.5～5 の範囲で発電性能はほぼ同じであったが、燃料利用率 70% 以上の高電流密度条件では S/C が大きい方が少し出力が高くなった。表 4-6 に示すように、S/C が小さくなると、水素と水蒸気の分圧の比が大きくなるために理論起電力は少し大きくなる。実験結果でもこの傾向は見られるが、明瞭には現れなかった。一方で、S/C が小さいほどメタンの転化率が小さくなり、生成する水素の絶対量も小さくなると予想される。高電流密度での電圧差はこの水素量の差によるものと考えられる。

#### (5) 改質器温度、S/C の影響

触媒温度と S/C を同時に変化させた際の発電性能に与える影響（試験番号⑤）を図 4-29～図 4-37 に示す。これらの図は全て一連の実験データに基づき作成したが、図 4-29～図 4-32 は S/C を固定して触媒温度に対してプロットした場合を、図 4-33～図 4-37 は触媒温度を固定して S/C に対してプロットした場合を示している。また、開回路起電力及び燃料利用率 70% での性能を表 4-8 に示す。開回路起電力は、触媒温度が低いほど、また S/C が大きいほど小さくなり、触媒温度又は S/C を単独で変化させたときの結果と同じ依存性を示した。一方で、高電流密度での出力は、触媒温度が低いほど、また S/C が小さいほど低くなるのが明瞭に現れた。また、触媒温度が低いほど S/C の影響が大きく、S/C が小さいほど触媒温度の影響が大きい。触媒温度が上昇すると、また S/C が高くなると出力は上昇して一定値に近づくが、触媒温度が 550～650℃の間では変化は大きく、650℃以上ではどの S/C においても出力があまり変化しないことがわかる。このように、発電試験結果からも、改質器温度 650℃、S/C=3 という条件が十分な改質条件であることが確認できた。なお、本発電試験で得られた最高の発電効率、改質器温度 750℃、S/C=5 のときであり、燃料利用率 80% で出力密度 0.27W/cm<sup>2</sup>、発電効率 58.7% LHV であった。

表 4-8 都市ガスでの発電性能  
(試験番号⑤、セパレータ温度 750℃、流量 0.67ml/min/cm<sup>2</sup>)

S/C	触媒温度 [℃]	開回路 起電力 [V]	燃料利用率 70%		
			電圧 [V]	出力密度 [W/cm <sup>2</sup> ]	効率 [%LHV]
2.5	550	0.926	-	-	-
2.5	600	0.951	0.720	0.216	47.6
2.5	650	0.965	0.788	0.237	52.1
2.5	700	0.971	0.805	0.242	53.2
2.5	750	0.974	0.810	0.243	53.5
3	550	0.936	-	-	-
3	600	0.949	0.755	0.227	49.9
3	650	0.958	0.798	0.240	52.7
3	700	0.962	0.805	0.242	53.2
3	750	0.963	0.808	0.243	53.4
4	550	0.932	0.700	0.210	46.2
4	600	0.942	0.787	0.236	52.0
4	650	0.947	0.801	0.240	52.9
4	700	0.948	0.804	0.241	53.1
4	750	0.946	0.803	0.241	53.0
5	550	0.929	0.771	0.231	50.9
5	600	0.936	0.793	0.238	52.4
5	650	0.940	0.802	0.241	53.0
5	700	0.944	0.803	0.241	53.0
5	750	0.940	0.803	0.241	53.0

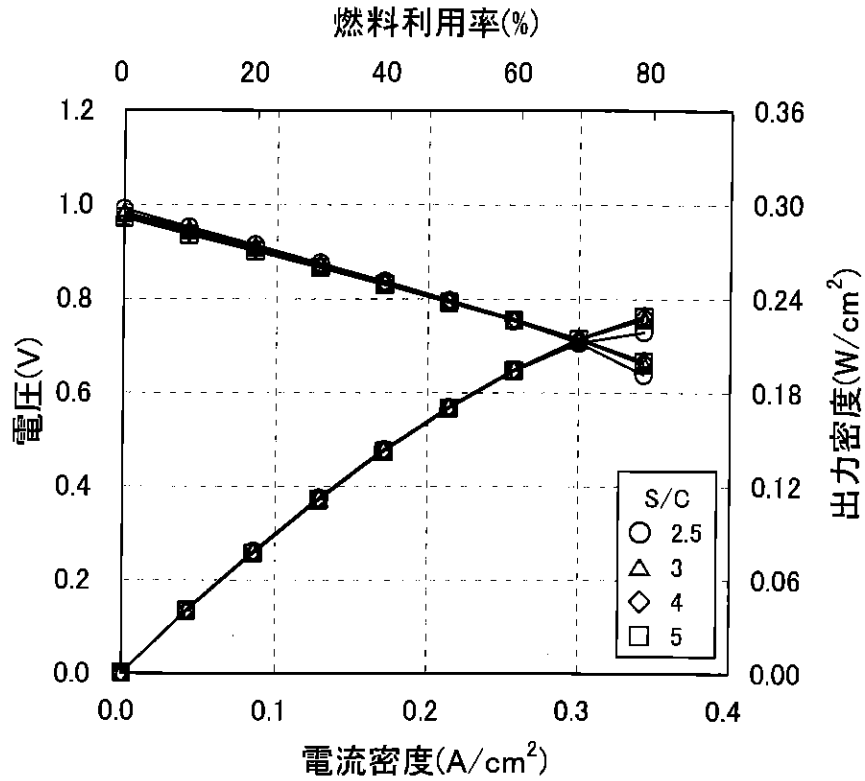


図 4-25 都市ガス発電における S/C の影響 (試験④、セパレータ 650°C)

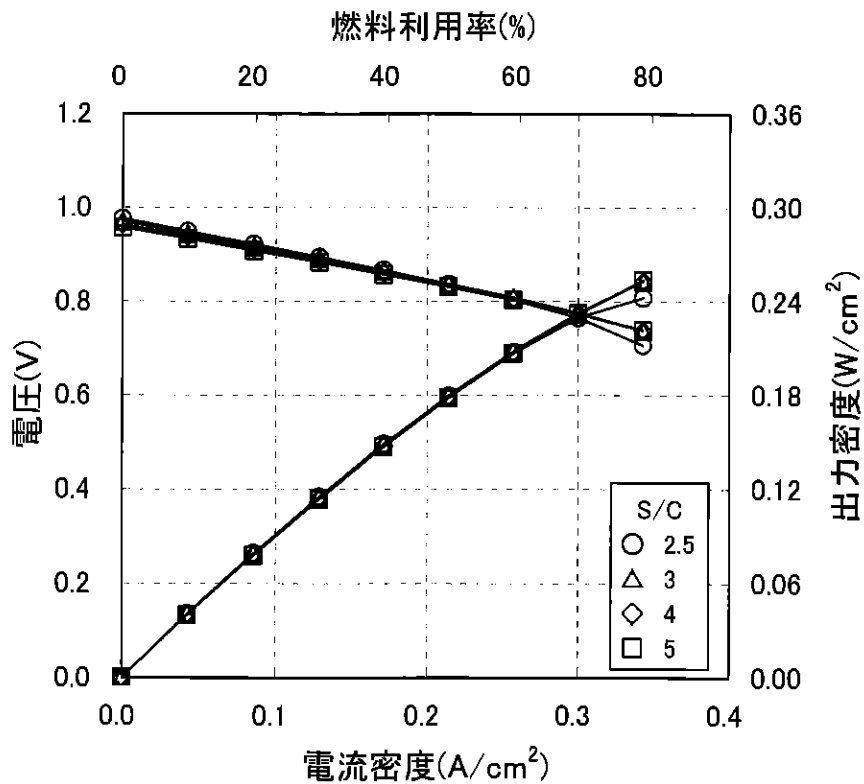


図 4-26 都市ガス発電における S/C の影響 (試験④、セパレータ 700°C)

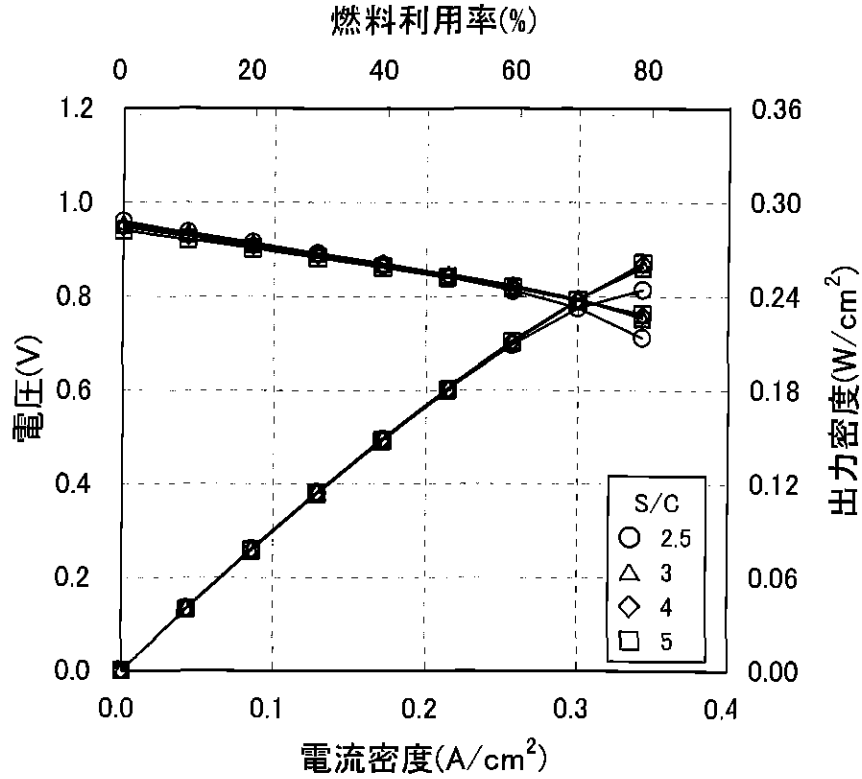


図 4-27 都市ガス発電における S/C の影響 (試験④、セパレータ 750°C)

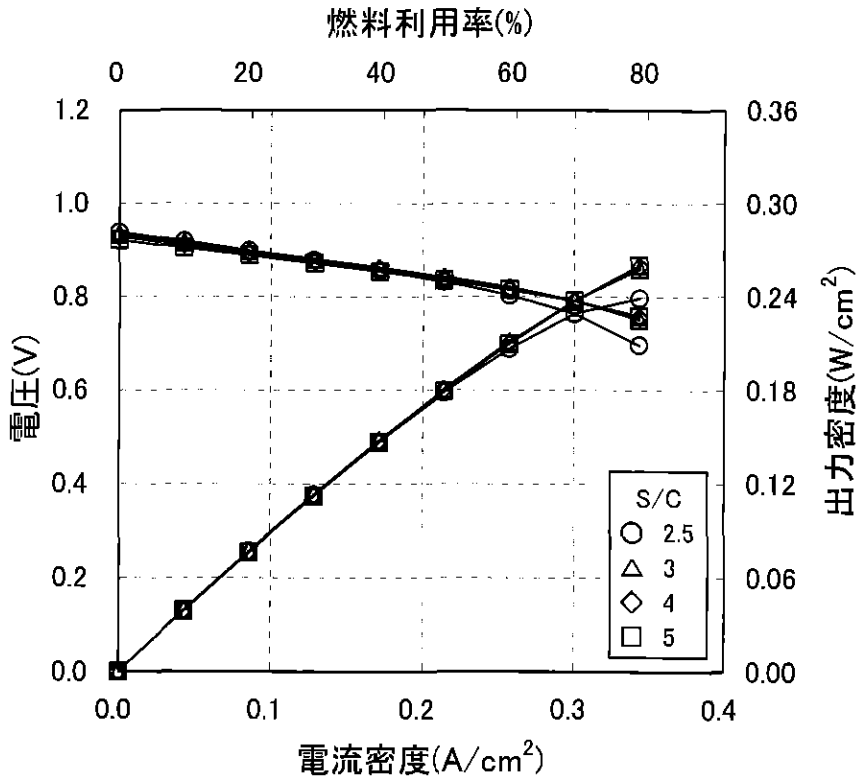


図 4-28 都市ガス発電における S/C の影響 (試験④、セパレータ 800°C)

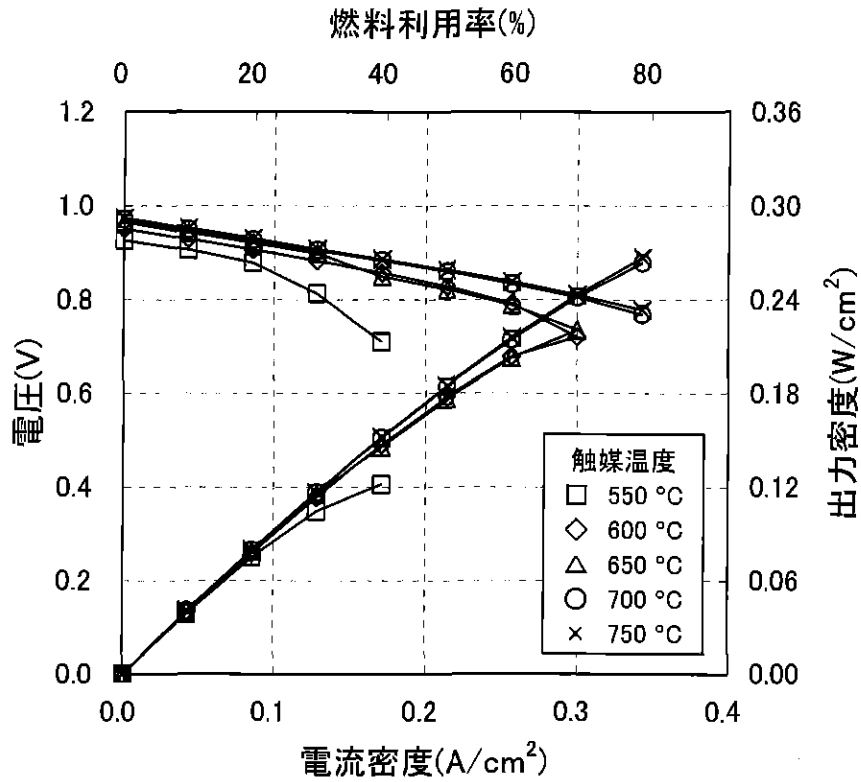


図 4-29 都市ガス発電における触媒温度と S/C の影響 (試験⑤、S/C=2.5)

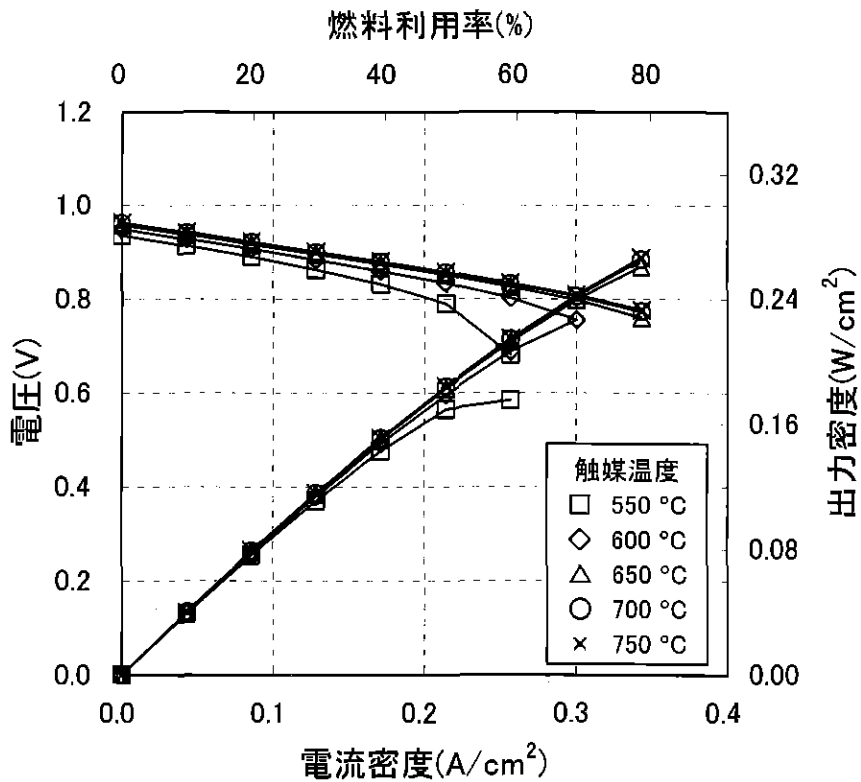


図 4-30 都市ガス発電における触媒温度と S/C の影響 (試験⑤、S/C=3)

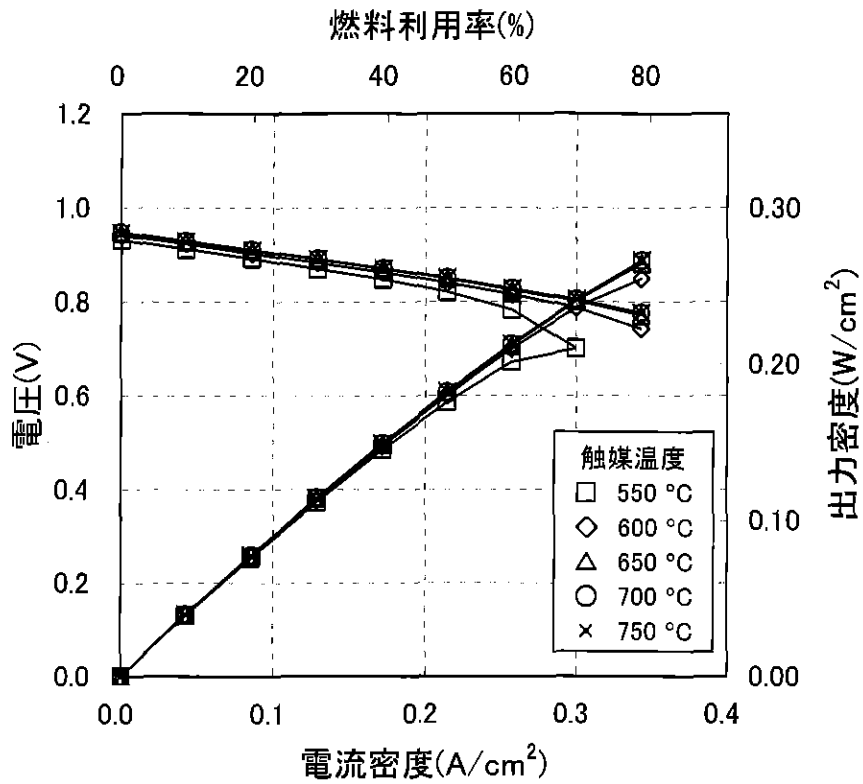


図 4-31 都市ガス発電における触媒温度と S/C の影響 (試験⑤、S/C=4)

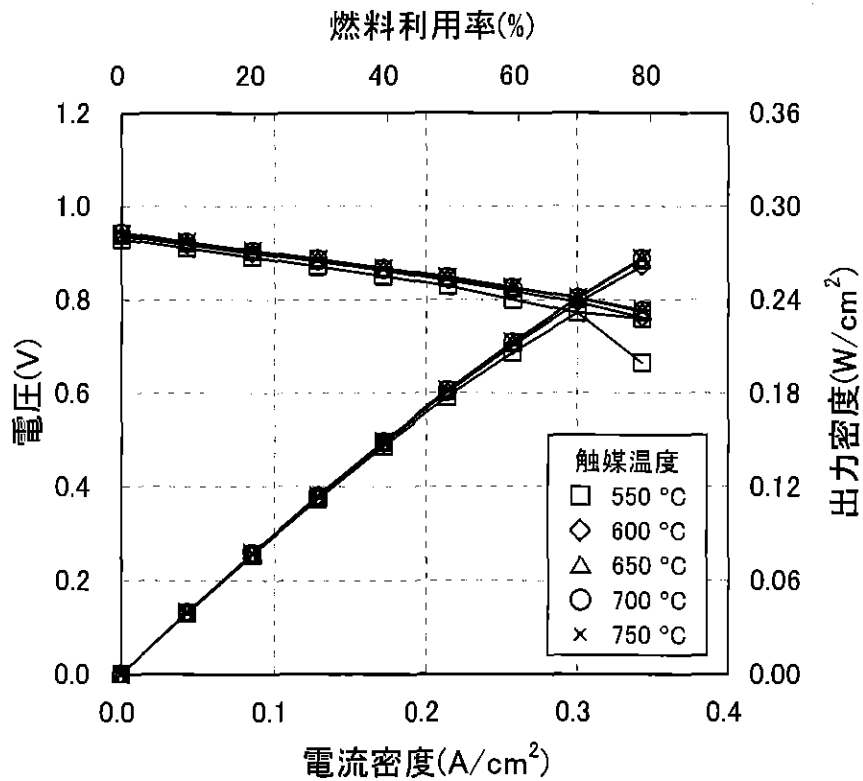


図 4-32 都市ガス発電における触媒温度と S/C の影響 (試験⑤、S/C=5)

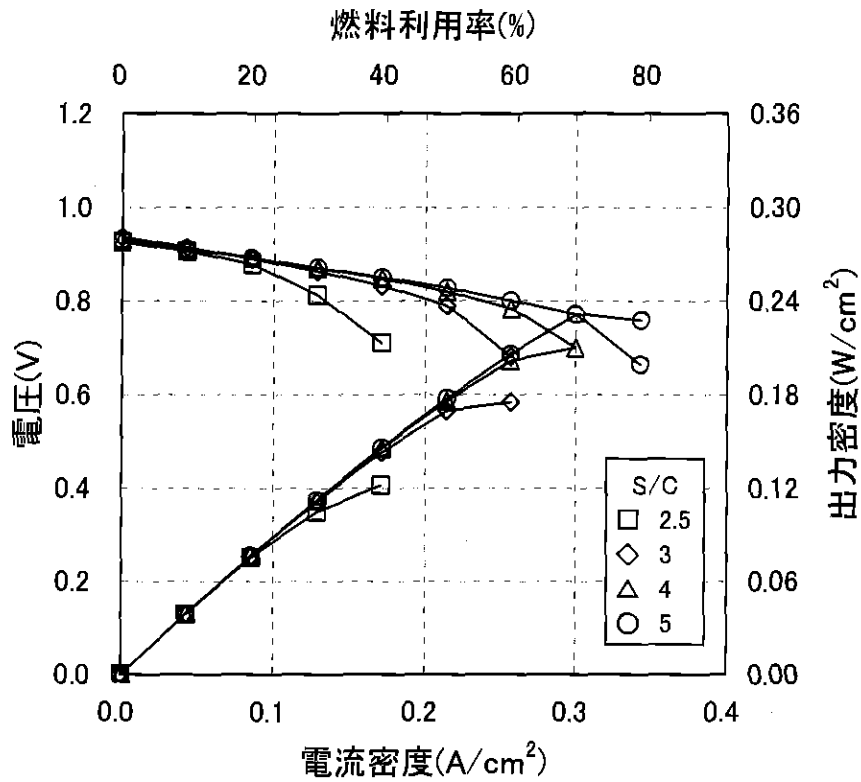


図 4-33 都市ガス発電における触媒温度と S/C の影響 (試験⑤、触媒 550°C)

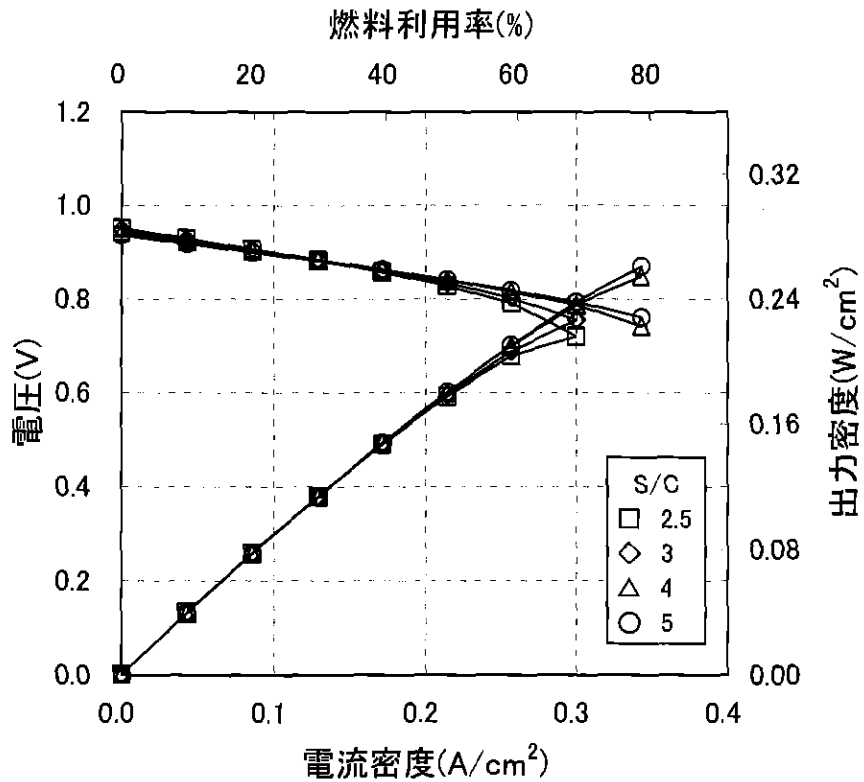


図 4-34 都市ガス発電における触媒温度と S/C の影響 (試験⑤、触媒 600°C)

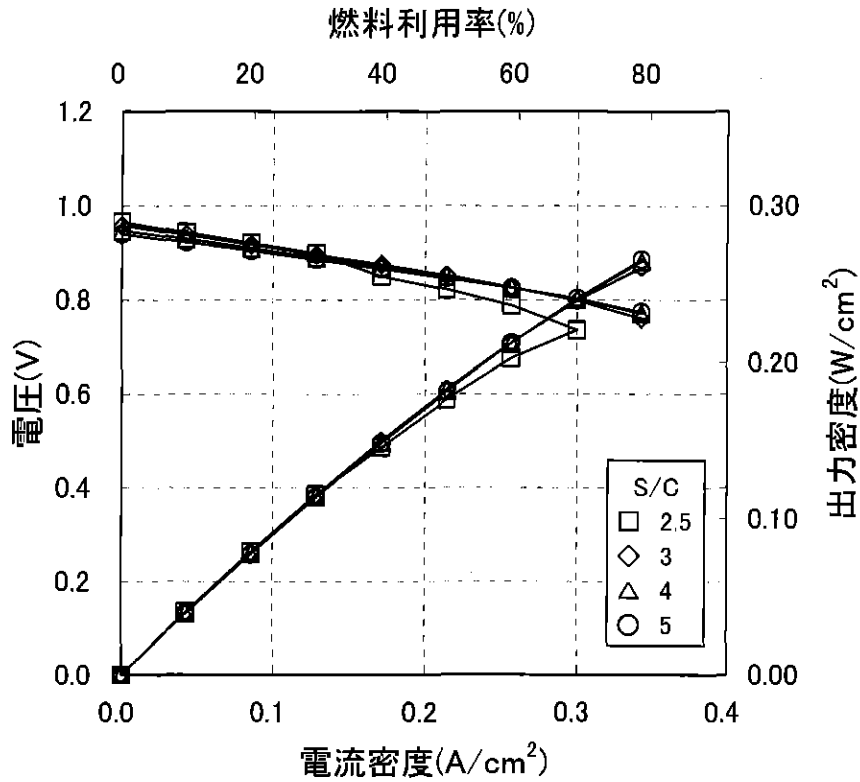


図 4-35 都市ガス発電における触媒温度と S/C の影響 (試験⑤、触媒 650°C)

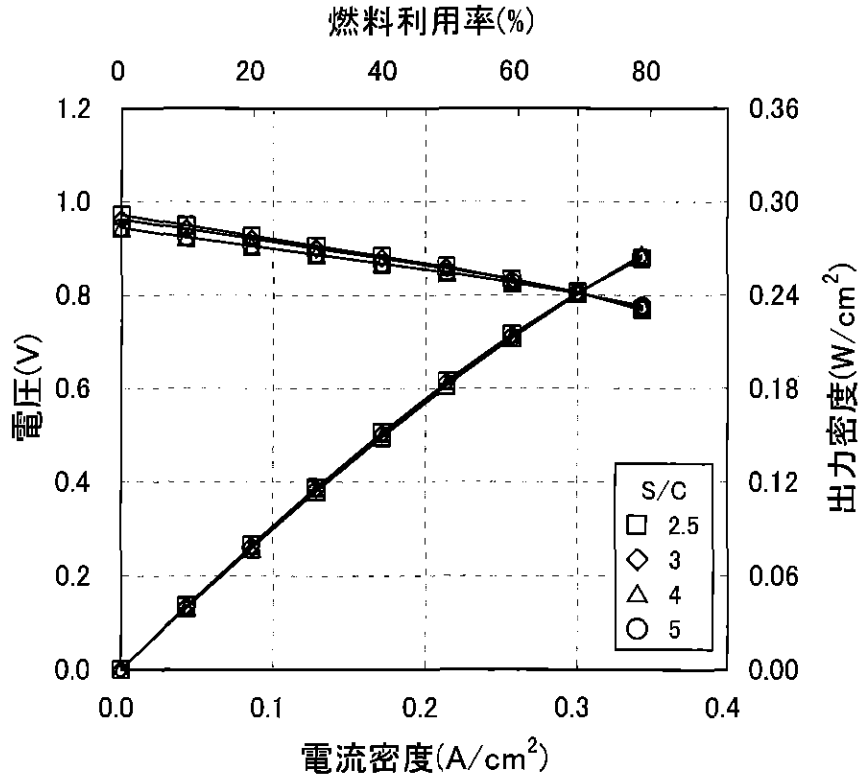


図 4-36 都市ガス発電における触媒温度と S/C の影響 (試験⑤、触媒 700°C)

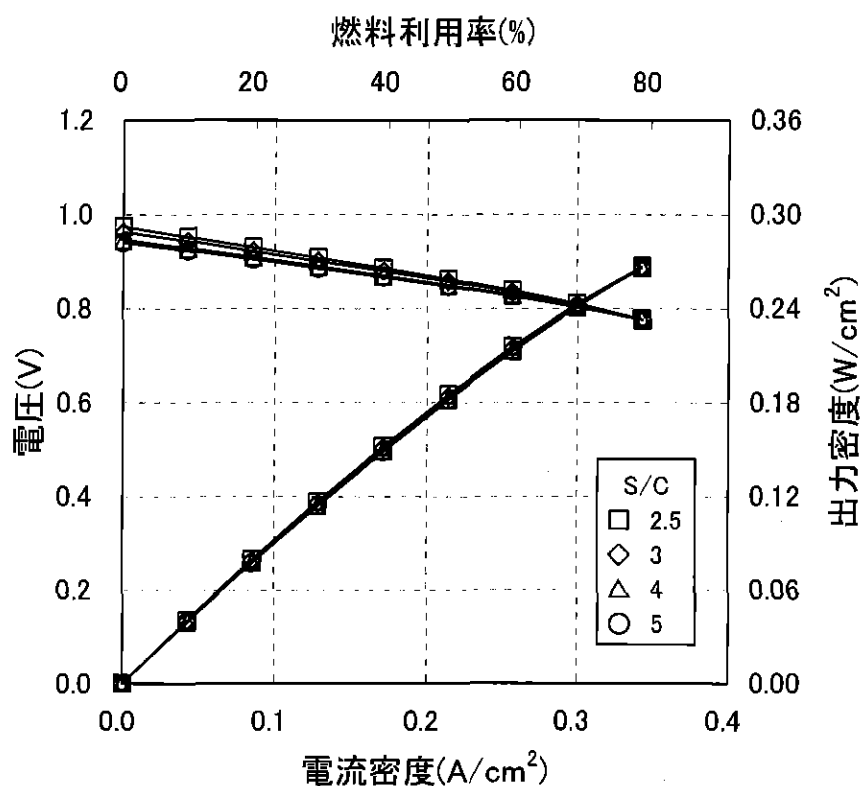


図 4-37 都市ガス発電における触媒温度と S/C の影響 (試験⑤、触媒 750℃)

(6) 単セルスタック試験のまとめ

以上 (1) ~ (5) に示した単セルスタック試験の結果を総合すると、都市ガスの改質発電では、改質器の生成ガス中の水素及び水蒸気量によって初期性能が決まり、残留メタンや一酸化炭素は直接的には性能に影響しないと考えられる。得られる出力に対しては生成する水素量が大きく影響し、触媒温度が低く S/C が小さい条件では非常に低い出力しか得られないことがわかった。



### 4.3 1kW 級発電モジュールによる都市ガス改質発電試験

前記 4.2 節に示した単セルスタック発電試験において、LSGMC 電解質を用いた平板形セル及びシールレス方式のセルスタック構造に関し、都市ガスを燃料とした改質発電試験における発電温度、改質器温度、S/C、燃料流量などの適正運転条件が明確となり、SOFC 発電モジュールへの適用性が確認された。そこで、単セルスタック発電試験で用いたシールレス構造のセルスタック、改質器、水蒸気発生器等の仕様を反映した出力 1kW 級の SOFC 発電モジュールを製作し、都市ガス燃料による改質発電試験を行った。

#### 4.3.1 実験

##### (1) SOFC 発電モジュール

試験に使用した発電モジュールを写真 4-10 に示す。写真 4-6 に示した直径 120mm の平板形セルを図 4-3 に示したシールレス構造のスタックユニットに組み込み、46 段積層した。また、都市ガスの改質機能及び改質のための水蒸気発生機能についても、前記 4.2 節に示した単セルスタック発電試験結果に基づいてモジュールに内蔵させた。

##### (2) 試験システム

上記した SOFC 発電モジュールは、実用性をより詳細に検討することを目的として、写真 4-11 及び図 4-38 に示す発電システム試作機に組み込んだ。本システムは発電モジュールのほか、制御系、燃料等のガス供給系、排熱回収系等で構成され、制御プログラムにより動作する。発電モジュールで発生した直流電流は、インバータで交流に変換され、交流電子負荷装置で消費される。発電モジュールの排ガスは、排熱回収ユニット内のプレート型熱交換器により温水としての熱回収をされた後、大気に放出される。

燃料として用いた都市ガスは、ガス事業者から供給される商用の都市ガス 13A であり、その組成は前章の表 3-1 に示したものと同一である。しかし、商用都市ガスにはガス漏れ感知のため、ターシャリーブチルメルカプタン（略称 TBM）やジメチルサルファイド（略称 DMS）などの硫黄化合物（付臭剤）が 5ppm 程度、人為的に添加されている。これを発電モジュールに直接供給し続けると、発電モジュールの改質機能や発電セル燃料極の活性物質であるニッケルが硫黄被毒により劣化する。そのため、都市ガスは市販の活性炭吸着剤入りの脱硫器を通して、硫黄濃度を数十 ppb レベルまで下げてから、発電モジュールに供給することとした。

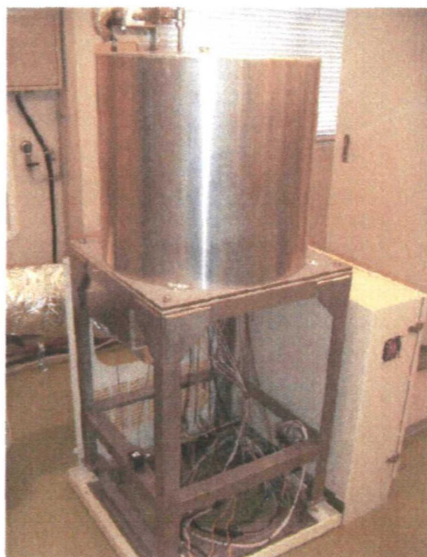


写真 4-10 1kW 級 SOFC 発電モジュール



写真 4-11 1kW 級 SOFC コージェネレーションシステム試作機

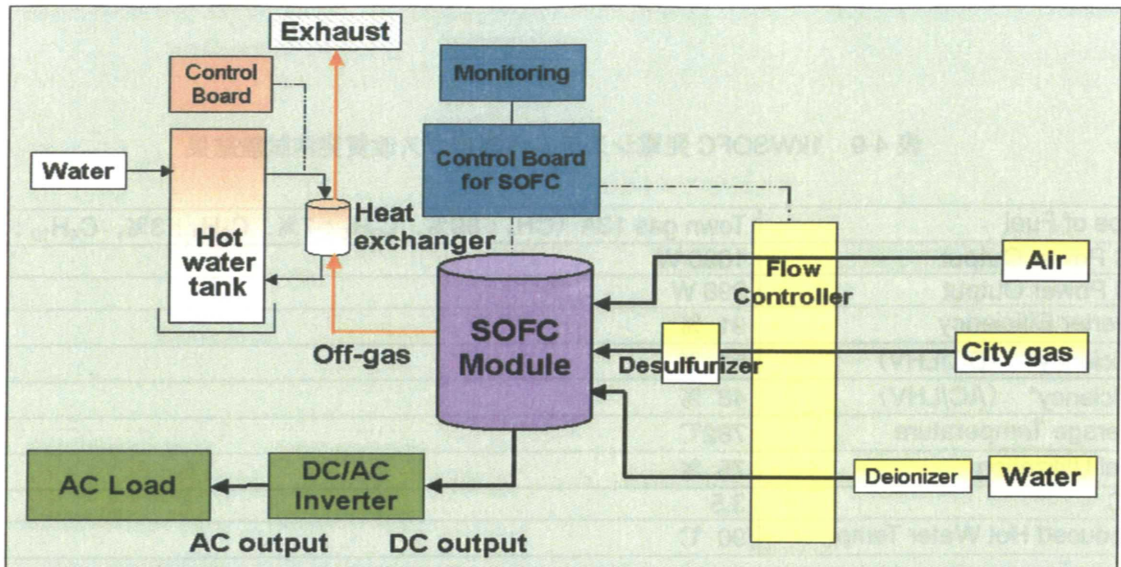


図 4-38 1kW 級 SOFC コージェネレーションシステムの構成

#### 4.3.2 実験結果

発電モジュールに交流インバータを接続した状態で、プログラム制御運転により昇温、発電、ホットスタンバイ、停止操作を実施した。図 4-39 に発電試験前に測定したセルスタック平均温度 600℃における各セルの開回路電圧を示す。46 枚の発電セルについて均一な開回路電圧セル電圧が得られており、その平均値は 1.00V であった。

発電試験の結果を表 4-9 に示す。S/C=3.5 の条件で純水を供給して改質発電を行い、セルスタックの平均温度が 782℃で発電モジュールは熱的自立状態となり、補機動力を含まないシステムの AC 発電効率は最大で 48% LHV が得られ、この時の発電モジュールの DC 発電効率は 53% LHV、燃料利用率は 75% であった。この結果より、前記 4.2 節の単セルスタック試験で確認された高い効率の都市ガス改質発電が、発電セル 46 枚を積層したセルスタックを用いた発電モジュールにおいても実現できることが確認された。

また、発電試験では部分負荷運転 (3/4、2/4、1/4 負荷) を実施した。各負荷における AC 発電効率の変化を図 4-40 に示す。出力低下が低下して電池反応により発生するジュール熱が減少しても、本モジュールではシールレス方式のセルスタック構造を採用しているため、発電効率は低下するが、燃料の供給量を増やし、スタック周囲での燃料の燃焼割合を増加させることで安定した熱自立運転が可能であることを確認した。さらに、ホットスタンバイ状態に近い定格の 1/10 負荷である AC100W の低出力で発電し、スタック平均温度 630℃にて熱自立が可能であることも確認した。図 4-41 に AC 出力 100W で運転した際のセルスタック平均温度の推移を示す。図 4-42 に AC 発電効率 45% LHV で AC 出力 1kW 時における発電性能の推移を示す。セルスタックの平均温度は 778℃であり、安定して 1kW の出力が得られた。また、このシステムの排熱回収装置により、定格発電時に 90℃の温水が回収できることも確認され、PEFC では困難な吸収式冷温水器を使用しての排熱利用が可能であることも確認した。

表 4-9 1kWSOFC 発電システムの都市ガス改質発電試験結果

Type of Fuel	Town gas 13A (CH <sub>4</sub> : 89%, C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> : 7%, C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> : 3%, C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> : 1%)
DC Power Output	1096 W
AC Power Output	996 W
Inverter Efficiency	91 %
Efficiency* (DC/LHV)	53 %
Efficiency* (AC/LHV)	48 %
Average Temperature	782°C
Fuel Utilization	75 %
S/C	3.5
Produced Hot Water Temp.	90 °C

\* Parasitic loss excluded

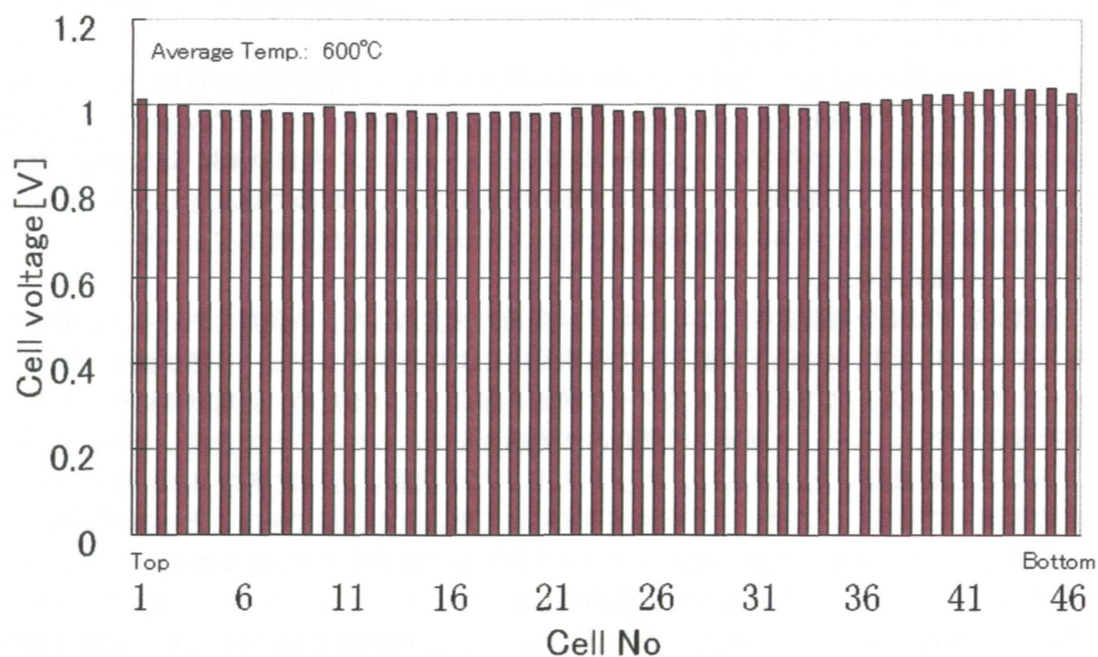


図4-39 各発電セルの開回路電圧

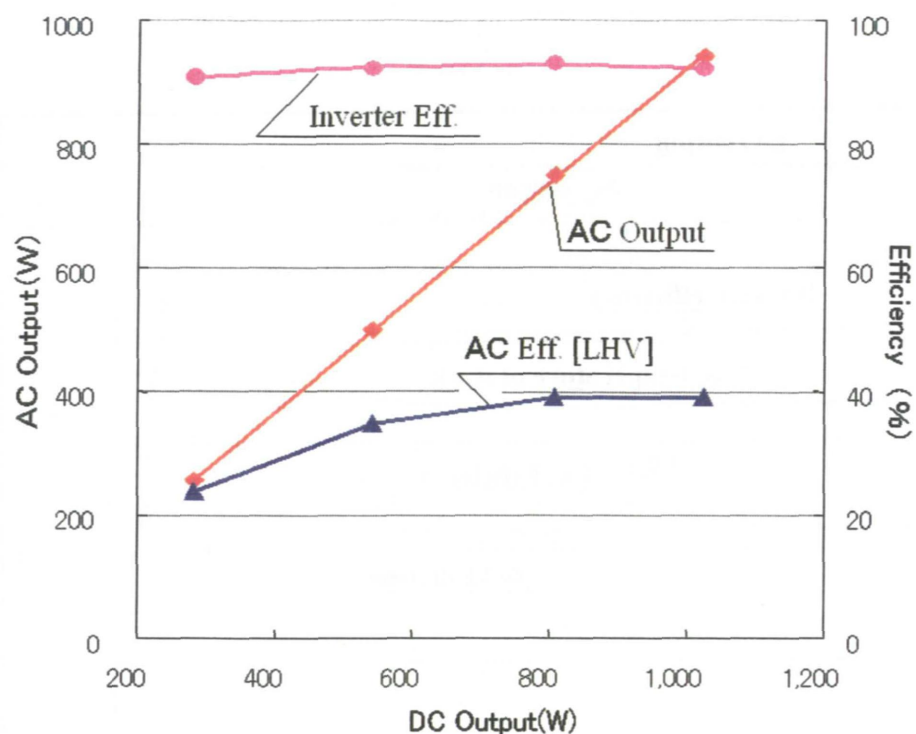


図 4-40 部分負荷運転時の発電効率

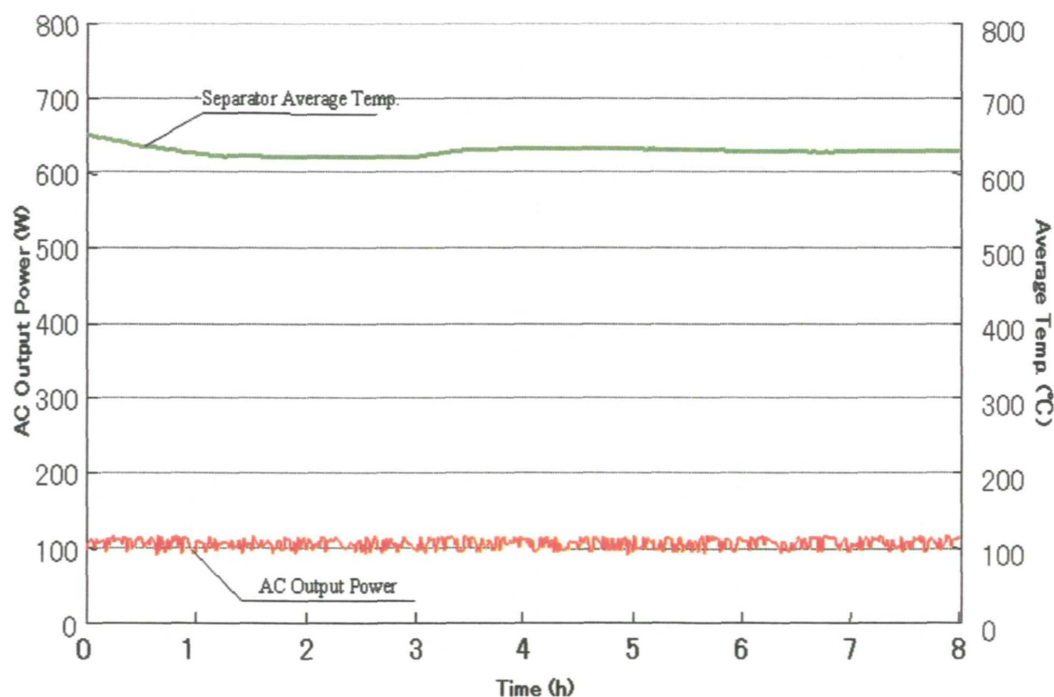


図 4-41 AC100W 出力運転時のセルスタック平均温度の推移

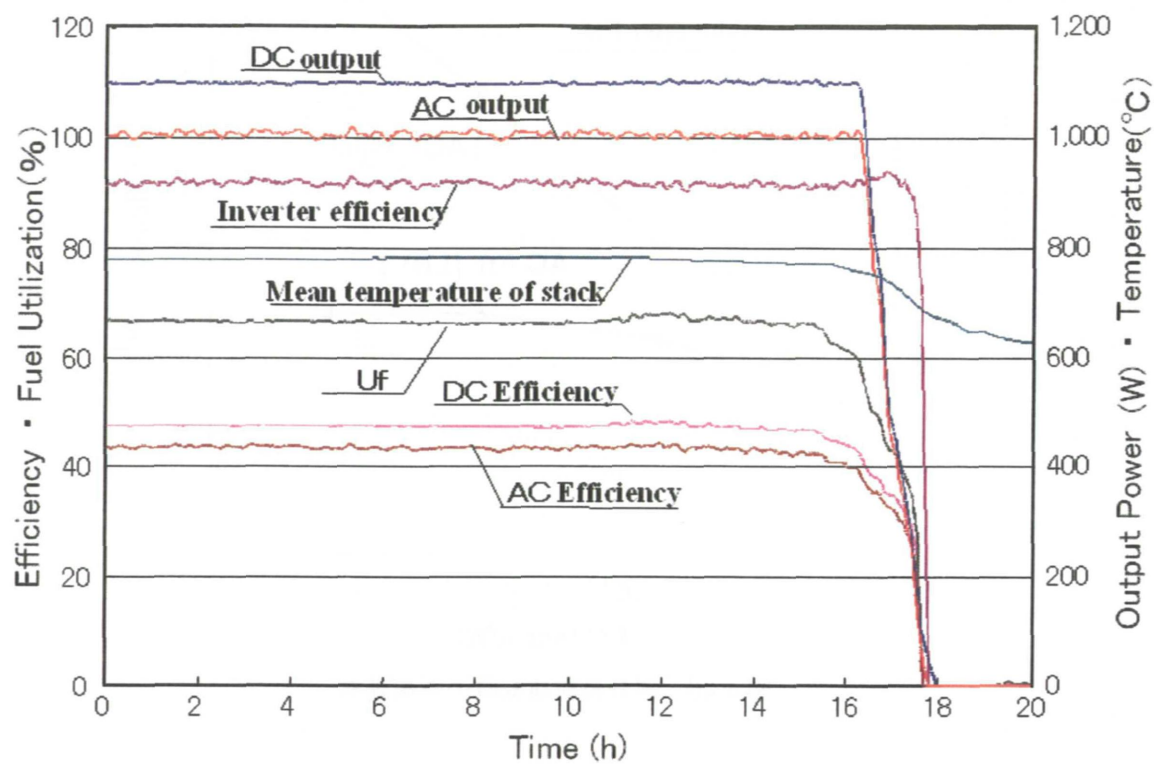


図 4-42 AC1kW 出力運転時の発電特性の経時変化

#### 4.4 本章のまとめ

本章では、LSGMC 電解質を用いた実用サイズの平板形セルを量産可能な製造プロセスで作製し、シールレス構造の単セルスタックユニットに組み込み、燃料に都市ガスを用いた改質発電実験を行うとともに、出力 1kW 級の SOFC 発電モジュールを製作し、都市ガス燃料による改質発電試験を行い、以下の通りの知見を得た。

1. 電解質として  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.6}\text{Mg}_{0.15}\text{Co}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ 、燃料極として  $\text{NiO}/\text{Ce}_{0.6}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{2-\delta}$  のサーメット、空気極として  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  を用いた SOFC 平板形セルについて、ドクターブレード法、スクリーン印刷法といった量産に適した安価なセラミックス製造技術を適用し、実用サイズのものが作製可能であることを確認した。
2. 都市ガスを Ru 触媒で改質した後、シールレス構造の単セルスタックユニットで発電する装置を製作し、発電温度、触媒温度、S/C、流量をパラメータとして発電性能を調べた。改質器で十分に平衡組成に達したガスを供給すれば、ガス中の水素、水蒸気の量によって性能が決まることがわかった。また、開回路起電力の変化も、ネルンストの式から求められる理論起電力の変化で説明できることがわかった。
3. 単セルスタックユニット発電試験において、都市ガス流量  $0.67\text{ml}/\text{min}/\text{cm}^2$ 、S/C=3、改質器温度  $650^\circ\text{C}$ 、発電温度  $750^\circ\text{C}$  の条件で、燃料利用率 70%、電圧 0.80V、出力密度  $0.24\text{ W}/\text{cm}^2$ 、発電効率 52.9% LHV が得られた。また、最高の発電効率として、都市ガス流量  $0.67\text{ml}/\text{min}/\text{cm}^2$ 、S/C=5、改質器温度  $750^\circ\text{C}$ 、発電温度  $750^\circ\text{C}$  の条件で、燃料利用率 80%において出力密度  $0.27\text{W}/\text{cm}^2$ 、発電効率 58.7% LHV が得られた。
4. 都市ガスを予備改質したガスで水素と同じ高い性能を出すためには改質器の温度を高くすることが重要であるとわかった。また、改質温度が低いときには、S/C を大きくすると性能が高くなることが実験的に確認された。
5. LSGMC 電解質を用いた発電セルは、発電温度  $750^\circ\text{C}$  という従来の SOFC の運転温度よりも  $200^\circ\text{C}$  以上低い運転温度域において優秀な発電性能を示すことを確認した。金属セパレータを使用したシールレス方式のセルスタック構造で、高発電効率の運転が可能であることを確認した。
6. 発電セル 46 枚を積層した出力 1kW 級の SOFC 発電モジュールの運転試験で、セルスタック平均温度  $782^\circ\text{C}$  で DC 発電効率 53% LHV と世界最高レベルの性能が得られることを確認した。

## 引用文献

1. N.Komada, T.Yamada, N.Chitose, J.Akikusa, N.Kotani, N.Murakami, T.Miyazawa, T.Akbay, K.Adachi, A.Hasegawa, M.Yamada, K.Hoshino, K.Hosoi, H.Yoshida, M.Kawano, T.Sasaki, K.Hashino, F.Nishiwaki, J.Kano, Y.Miki, T.Inagaki, Y.Takita, T.Ishihara, 2003 Fuel Cell Seminar Abstracts, (2003)
2. A.Momma, Y.Kaga, K.Takano, K.Nozaqi, A.Negishi, K.Kato, T.Kato, T.Inagaki, H.Yoshida, K.Hoshino, M.Yamada, T.Akbay, J.Akikusa, in preparation.
3. R.J.Gorte, S.Park, J.M.Vohs, C.Wang, Adv. Mater. 12, 1465-1469 (2000)
4. C.Lue, W.L.Worrell, J.M.Vohs, R.J.Gorte, Proceedings of Eighth International Symposium on Solid Oxide Fuel Cells, p.712-718 (2003)
5. T.Horita, N.Sakai, T.Kawada, H.Yokokawa, M.Dokiya, J. Electrochem. Soc. 143, 1161-1168 (1996)
6. S.Onuma, A.Kaimai, K.Kawamura, Y.Nigara, T.Kawada, J.Mizusaki, H.Inaba, H.Tagawa, J. Electrochem. Soc. 145, 920-925 (1998)
7. S.Onuma, A.Kaimai, K.Kawamura, Y.Nigara, T.Kawada, J.Mizusaki, H. Tagawa, Solid State Ionics 132, 309-331 (2000)
8. K.Eguchi, H.Kojo, T.Takeguchi, R.Kikuchi, K.Sasaki, Solid State Ionics, 152-153C, 411-416 (2002)
9. T.Takeguchi, Y.Kani, T.Yano, R.Kikuchi, K.Eguchi, K.Tsujimoto, Y.Uchida, A.Ueno, K.Omshiki, M. Aizawa, J. Power Sources, 112, 588-595 (2002)